

## 基準振動

◎ 直線 3 原子分子について考える

運動エネルギーは,

$$T = \frac{1}{2} m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \Delta \dot{x}_2^2 + \frac{1}{2} m_3 \Delta \dot{x}_3^2 \quad (1)$$

$\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$  : 平衡位置からの変位

ポテンシャルエネルギーは,

$$V = \frac{1}{2} k_{12} (\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 + \frac{1}{2} k_{23} (\Delta x_2 - \Delta x_3)^2 \quad (2)$$

古典力学の運動方程式を得るには,

ラグランジアン  $L=T-V$  を作り, 次式を計算する.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial (\Delta \dot{x}_i)} \right) - \frac{\partial L}{\partial (\Delta x_i)} = 0 \quad (i=1,2,3) \quad (4)$$

ラグランジュ方程式

ここで, 質量荷重座標を導入する.

$$\eta_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i \quad (5)$$

すると、式(1)は、

$$T = \frac{1}{2} \dot{\eta}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{\eta}_2^2 + \frac{1}{2} \dot{\eta}_3^2 \quad (6)$$

式(2)は、

$$V = \frac{1}{2} k_{12} \left( \frac{\eta_1}{\sqrt{m_1}} - \frac{\eta_2}{\sqrt{m_2}} \right)^2 + \frac{1}{2} k_{23} \left( \frac{\eta_2}{\sqrt{m_2}} - \frac{\eta_3}{\sqrt{m_3}} \right)^2 \quad (7)$$

$T$ が $\{\dot{\eta}_i\}$ のみに、 $V$ が $\{\eta_i\}$ のみに依存することから、式(4)は、 $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$ を用いて、次のように書ける。

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial \eta_i} = 0 \quad (i=1,2,3) \quad (8)$$

$$\text{ここで、} \{\dot{\eta}_i\} = \left\{ \frac{d\eta_i}{dt} \right\}$$

式(8)に式(6), (7)を代入すると、次の連立方程式を

$$\text{得る。} \quad \text{ここで、} \{\ddot{\eta}_i\} = \left\{ \frac{d^2\eta_i}{dt^2} \right\}$$

$$\begin{cases} \ddot{\eta}_1 + \frac{k_{12}}{m_1} \eta_1 - \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \eta_2 = 0 \\ \ddot{\eta}_2 - \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \eta_1 - \frac{k_{12} + k_{23}}{m_2} \eta_2 - \frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} \eta_3 = 0 \\ \ddot{\eta}_3 - \frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} \eta_2 + \frac{k_{23}}{m_3} \eta_3 = 0 \end{cases} \quad (9)$$

ここで、3つの座標の変位が共通の角振動数 $\omega$ で振動することを要請する。

$$\begin{cases} \eta_1 = \eta_1^\circ \exp(i\omega t) \\ \eta_2 = \eta_2^\circ \exp(i\omega t) \\ \eta_3 = \eta_3^\circ \exp(i\omega t) \end{cases} \quad (10)$$

式(10)を式(9)に代入すると、

$$\begin{cases} \frac{k_{12}}{m_1} \eta_1^\circ - \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \eta_2^\circ = \omega^2 \eta_1^\circ \\ -\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \eta_1^\circ + \frac{k_{12} + k_{23}}{m_2} \eta_2^\circ - \frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} \eta_3^\circ = \omega^2 \eta_2^\circ \\ -\frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} \eta_2^\circ + \frac{k_{23}}{m_3} \eta_3^\circ = \omega^2 \eta_3^\circ \end{cases} \quad (11)$$

式(11)を、行列を用いて表すと、

$$C = \begin{pmatrix} \frac{k_{12}}{m_1} & -\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & 0 \\ -\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k_{12} + k_{23}}{m_2} & -\frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} \\ 0 & -\frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} & \frac{k_{23}}{m_3} \end{pmatrix} \quad (12)$$

ここで、

$$\eta^\circ = \begin{pmatrix} \eta_1^\circ \\ \eta_2^\circ \\ \eta_3^\circ \end{pmatrix}$$

とすると、式(11)は、

$$C\eta^\circ = \omega^2 \eta^\circ \quad (14)$$

固有値問題

$3 \times 3$  の単位行列を用いると、

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

式(14)は,

$$(C - \omega^2 E)\eta^\circ = 0 \quad (16)$$

$\eta_1^\circ = \eta_2^\circ = \eta_3^\circ = 0$ 以外の, 意味のある解を持つためには,

$$\det|C - \omega^2 E| = 0 \quad (17)$$

$$\det|GF - \omega^2 E| = 0 \quad \text{GF 行列法 (GF を対角化する)}$$

ヘシアン (力の定数)

行列要素を用いて表すと,

$$\begin{vmatrix} \frac{k_{12}}{m_1} - \omega^2 & -\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & 0 \\ \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k_{12} + k_{23}}{m_2} - \omega^2 & -\frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} \\ 0 & -\frac{k_{23}}{\sqrt{m_2 m_3}} & \frac{k_{23}}{m_3} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

★ $\omega^2$ に関する3次方程式 → 3つ解が存在

★それぞれの $\omega^2$ に1つの固有ベクトル (固有振動の形態) が対応

$\text{CO}_2$  や  $\text{CS}_2$  を想定し,

$$k_{12} = k_{23} = k \quad (19)$$

$$m_1 = m_3 = M$$

とする。ただし,

$$m_2 = m \quad (20)$$

式(18)に, 式(19), (20)を代入すると,

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{M} - \omega^2 & -\frac{k}{\sqrt{mM}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{mM}} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{\sqrt{mM}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{mM}} & \frac{k}{M} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

この行列式を計算し, 因数分解すると,

$$\left( \omega^2 - \frac{k}{M} \right) \left\{ \omega^2 - \frac{k(2M + m)}{Mm} \right\} \omega^2 = 0$$

したがって, 3つの解 (固有値),

$$\omega^2 = \frac{k}{M}, \frac{k(2M+m)}{Mm}, 0$$

が求められる. したがって, 角振動数 $\omega$ は,

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}, \sqrt{\frac{k(2M+m)}{Mm}}, 0$$

振動数 $\nu$ は,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}, \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(2M+m)}{Mm}}, 0$$

ゼロは, 並進運動を表す

(i)  $\omega^2 = \frac{k}{M}$   $\left( \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \right)$  の場合

式(11)に $\omega^2 = k/M$ を代入し, 式(19), (20)より,

$$\begin{cases} \eta_2^\circ = 0 \\ \eta_3^\circ = -\eta_1^\circ \end{cases}$$

すなわち,

$$\eta^\circ = \begin{pmatrix} \eta_1^\circ \\ 0 \\ -\eta_1^\circ \end{pmatrix}$$

規格化条件,

$$|\eta^\circ| = \sqrt{(\eta_1^\circ)^2 + (\eta_2^\circ)^2 + (\eta_3^\circ)^2} = 1 \quad (28)$$

を満たすとすると,

$$\eta_{(1)}^\circ = \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 0 \\ 1 \\ -\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

式(5)に戻して, 原子の変位に換算すると,

$$\Delta x_1 = \frac{1}{\sqrt{2M}}, \quad \Delta x_2 = 0, \quad \Delta x_3 = -\frac{1}{\sqrt{2M}}$$

振動の様子は, 図参照

$$(ii) \omega^2 = \frac{k(2M+m)}{Mm} \left( v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(2M+m)}{Mm}} \right) \text{の場合}$$

式(11)に $\omega^2 = k(2M+m)/Mm$ を代入し, 式(19), (20)より,

$$\begin{cases} \eta_3^\circ = \eta_1^\circ \\ \eta_2^\circ = -2\sqrt{\frac{M}{m}}\eta_1^\circ \end{cases}$$



規格化条件, 式(28)より,

$$\eta_{(2)}^{\circ} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m}{2(2M+m)}} \\ -\sqrt{\frac{2M}{2M+m}} \\ \sqrt{\frac{m}{2(2M+m)}} \end{pmatrix}$$

原子の変位に換算すると,

$$\begin{cases} \Delta x_1 = \Delta x_3 = \sqrt{\frac{m}{2M(2M+m)}} \\ \Delta x_2 = -\sqrt{\frac{2M}{m(2M+m)}} \end{cases}$$

振動の様子は, 図参照

(iii)  $\omega^2=0(\nu=0)$ の場合

$$\begin{cases} \eta_3^{\circ} = \eta_1^{\circ} \\ \eta_2^{\circ} = \sqrt{\frac{m}{M}} \eta_1^{\circ} \end{cases}$$

(i), (ii)の場合と同様に規格化して,

$$\eta_{(3)}^{\circ} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{M}{2M+m}} \\ \sqrt{\frac{m}{2M+m}} \\ \sqrt{\frac{M}{2M+m}} \end{pmatrix}$$

が得られる. 原子の変位に換算すると,

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x_3 = \frac{1}{\sqrt{2M+m}}$$

振動の様子は, 図参照

(i), (ii), (iii)の固有値の

2つは振動運動 → **基準振動**

1つは, 並進運動

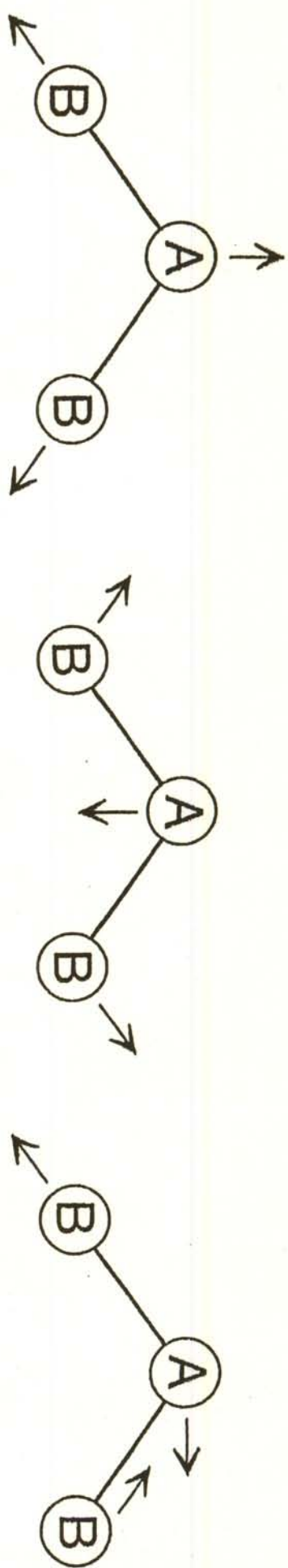


図 2.20 屈曲型対称 3 原子分子  $AB_2$  の 3 つの振動のパターン

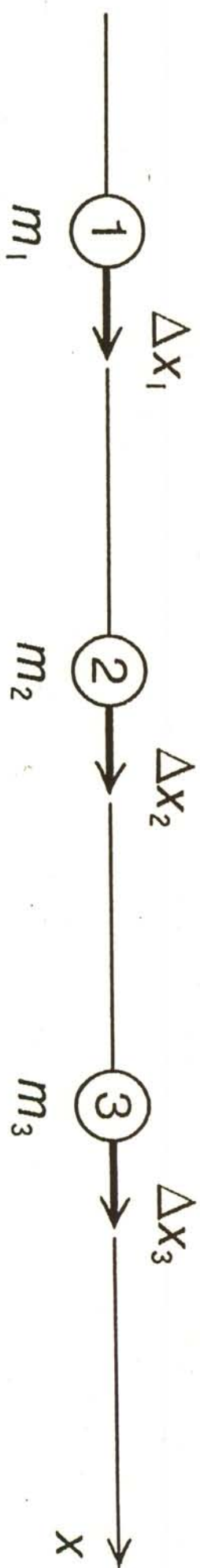


図 2.21 直線 3 原子分子の  $x$  軸上の運動

(a) 対称伸縮振動



(b) 逆対称伸縮振動



(c) x軸方向の並進

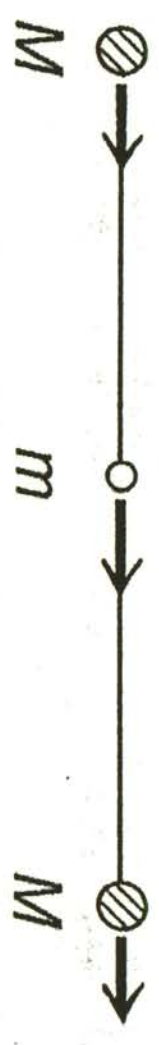


図2.22 AB<sub>2</sub>型直線3原子分子の1次元上での運動

# 反応性指数

## <反応の解析方法>

- (1) エネルギー曲面を計算して、反応経路と遷移状態を見つける
- (2) 分子軌道から計算可能な量と反応の起こりやすさを理論的に関係づけ、反応位置や反応の相対的な速さを予測する

反応のおこりやすさの指標：**反応性指数**

### 試薬 (reagent)

- **陽イオン試薬**・・・電子密度が大きく負電荷を持つ部分と反応しやすい 求電子試薬 (electrophile)
- **陰イオン試薬**・・・電子密度が少なく原子核の正電荷が電子遮蔽を上回っている部分と反応しやすい 求核試薬 (nucleophile)
- **ラジカル試薬**

### 基質 (substrate)

## <反応性指数の分類>

(1) 基質分子の静的状態の性質を用いた方法

電子密度, 分極率, 結合次数

(2) 試薬と基質分子の分子軌道間の相互作用  
に基礎を置いたモデル

福井謙一らのフロンティア電子密度

(3) 遷移状態をモデル化して活性化エネルギー  
に相当する量を計算する方法

Brown らによる局在化エネルギー

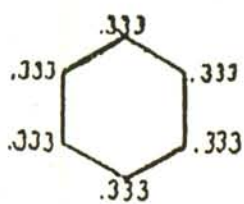
# A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons

KENICHI FUKUI, TEIJIRO YONEZAWA, AND HARUO SHINGU  
*Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan*

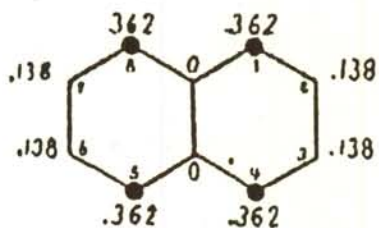
(Received October 29, 1951)

In the search for a quantitative correlation between reactivity and electronic configuration of aromatic hydrocarbons, the electron density, at each carbon atom, of the highest occupied  $\pi$ -orbital in the ground state of the molecule is calculated by means of the LCAO method. Comparing the result of such a calculation on fifteen condensed aromatic hydrocarbons with their chemical reactivities, we find that the position at which the electron density is largest is most readily attacked by electrophilic or oxidizing reagents.

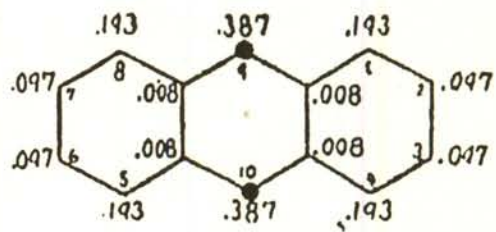
It is, therefore, concluded that distinct from other  $\pi$ -electrons the pair of  $\pi$ -electrons occupying the highest orbital, which is referred to as *frontier* electrons, plays a decisive role in chemical activation of these hydrocarbon molecules. The theoretical significance of this discrimination of the *frontier* electrons in relation to the chemical activation is discussed.



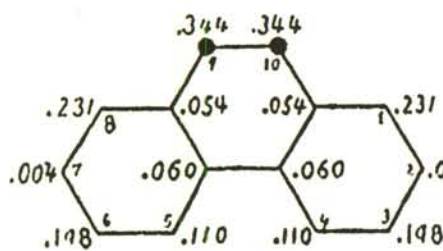
BENZENE



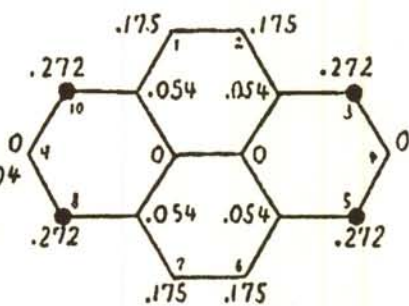
NAPHTHALENE



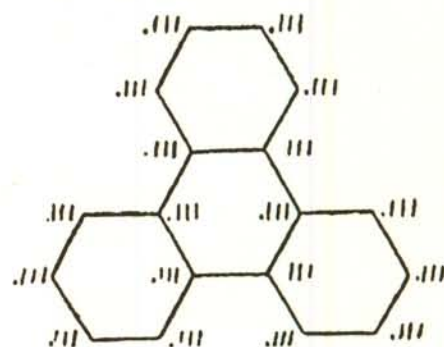
ANTHRACENE



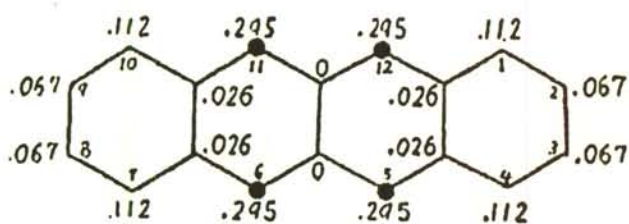
PHENANTHRENE



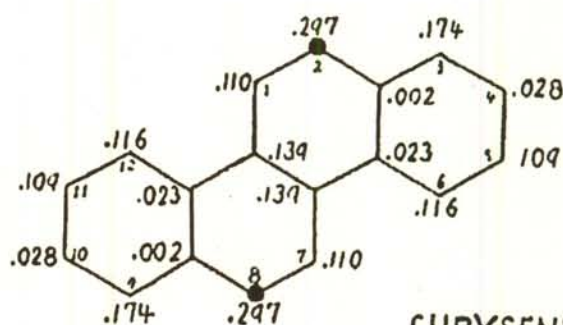
PYRENE



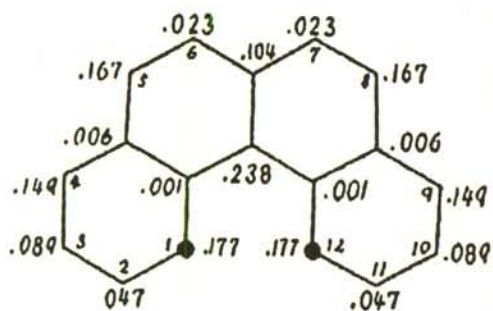
TRIPHENYLENE



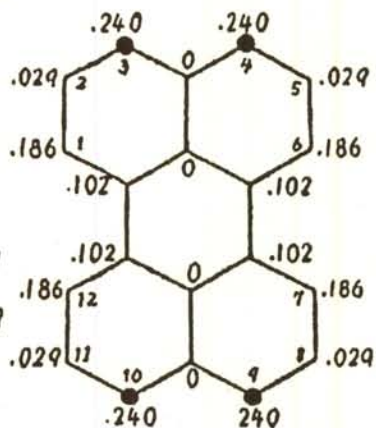
NAPHTHACENE



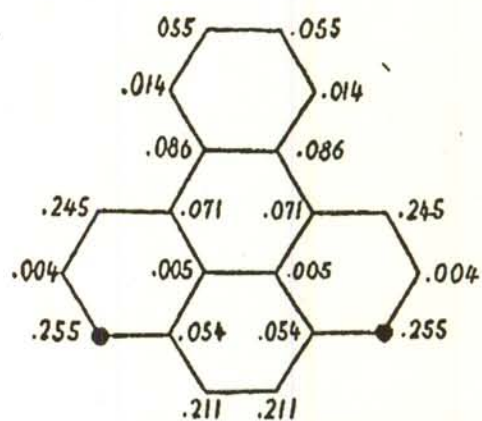
CHRYSENE



3,4-BENZOPHENANTHRENE



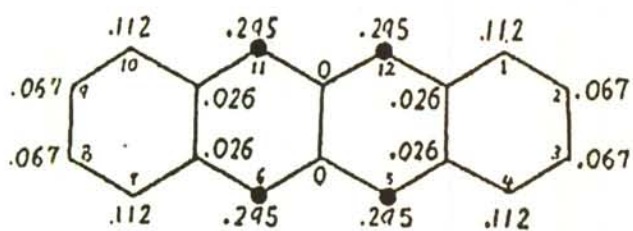
PERYLENE



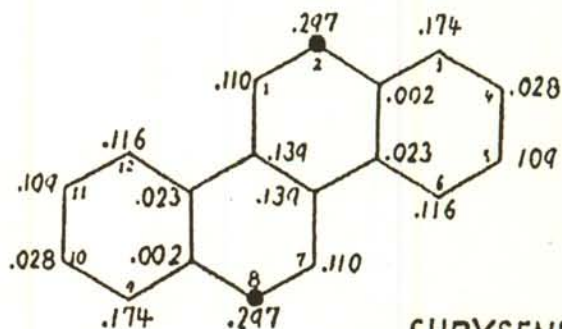
1,2-BENZOPYRENE



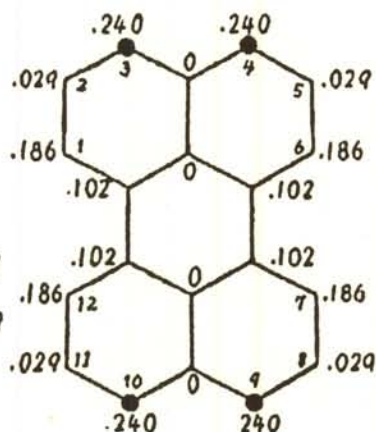
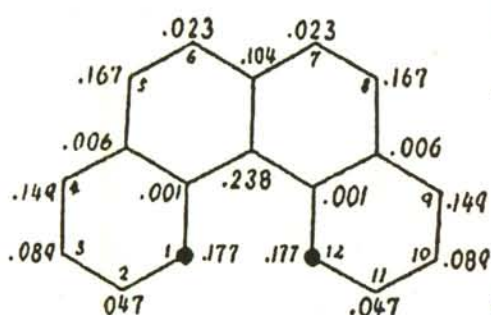
PYRENE



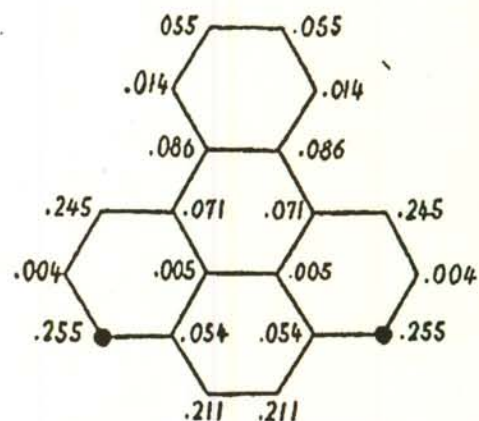
TRIPHENYLENE



NAPHTHACENE



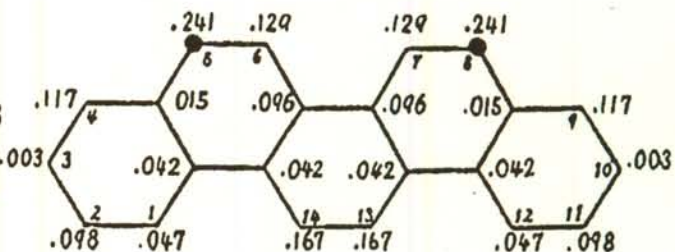
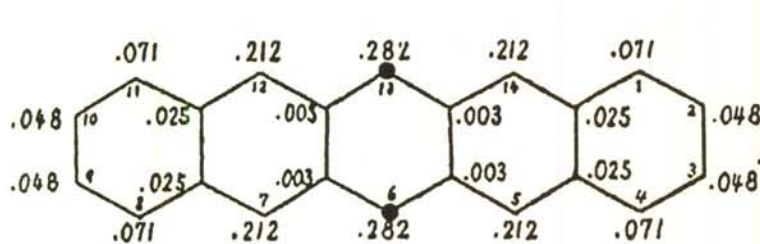
CHRYSENE



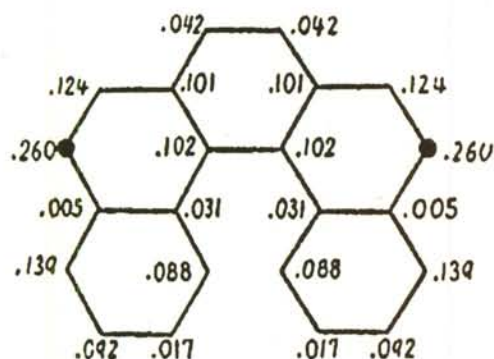
3,4-BENZOPHENANTHRENE

PERYLENE

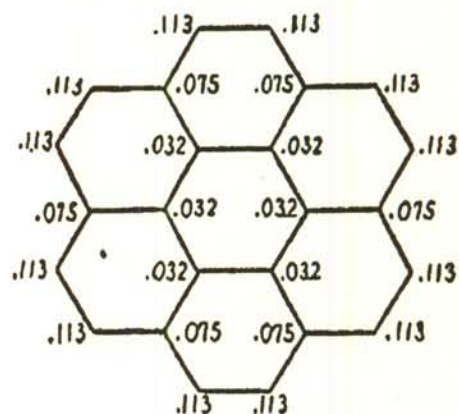
1,2-BENZOPYRENE



PENTACENE



PICENE



3,4,5,6-DIBENZOPHENANTHRENE

CORONENE

FIG. 1. The distribution of density of the frontier electrons.  
 ●: Position of the largest frontier electron density.

TABLE I. Comparison of the predicted positions of the highest reactivity with experimental results. "1-Cl" means, e.g., "1-Chloronaphthalene," "3,9-di-SO<sub>2</sub>H" means, e.g., "Perylene-3,9-disulfonic acid," etc.

Compounds	Position of the highest density of the frontier electrons	Oxidation	Halogenation	Structure of the reaction products	Nitration	Sulfonation
Naphthalene	1,4,5,8	1,4-quinone <sup>a</sup> (5,8-quinone)	1-F <sup>1</sup> 1-Cl <sup>m</sup> 1-Br <sup>n</sup> 1,4-di-Cl <sup>o</sup> 1,5-di-Cl <sup>o</sup>	1-NO <sub>2</sub> <sup>ee</sup> 1,5-di-NO <sub>2</sub> <sup>dd</sup> 1,8-di-NO <sub>2</sub> <sup>dd</sup>	1-SO <sub>2</sub> H <sup>ii</sup> (2-SO <sub>2</sub> H at higher temp.)	
Anthracene	9,10	9,10-quinone <sup>b</sup>	9-Cl <sup>p</sup> 9,10-di-Cl <sup>q</sup> 9-Br <sup>p</sup> 9,10-di-Br <sup>r</sup>	9-NO <sub>2</sub> <sup>ee</sup> 9,10-di-NO <sub>2</sub> <sup>ee</sup>	(9-SO <sub>2</sub> H unstable?) 1,5-, 1,8-di-SO <sub>2</sub> H <sup>ii</sup>	
Phenanthrene	9,10	9,10-quinone <sup>e</sup>	9,10-di-Cl <sup>s</sup> 9-Br <sup>t</sup>	9-NO <sub>2</sub> <sup>ff</sup>	9-SO <sub>2</sub> H <sup>kk</sup> (2 or 3-SO <sub>2</sub> H at higher temp.)	
Pyrene	3,5,8,10	3,8-quinone <sup>d</sup> 3,10-quinone <sup>e</sup>	3,5,8,10-tetra-Cl <sup>u</sup> 3,5,8-tri-Br <sup>v</sup>	...	3,5,8,10- tetra-SO <sub>2</sub> H <sup>ll</sup>	
Naphthacene	5,6,11,12	5,12-quinone <sup>f</sup> (6,11-quinone)	5,12-di-Cl <sup>w</sup> 5,12-di-Br <sup>w</sup>	...	...	
3,4-Benzophenanthrene	1,12	5,6-quinone <sup>x</sup>	...	...	...	
Chrysene	2,8	1,2-quinone <sup>b</sup>	2-Cl <sup>x</sup> 2-Br <sup>x</sup>	2,8-di-NO <sub>2</sub> <sup>gg</sup>	2-SO <sub>2</sub> H <sup>mm</sup>	
Perylene	3,4,9,10	3,9-quinone <sup>i</sup> 3,10-quinone(?) <sup>i</sup>	3,9-di-Cl <sup>y</sup> 3,4,9,10-tetra-Cl <sup>z</sup> 3,9-di-Br <sup>aa</sup> 3,10-di-Br <sup>aa</sup>	3,10-di-NO <sub>2</sub> <sup>hh</sup> 3,4,9,10-tetra-NO <sub>2</sub> <sup>hh</sup>	3,9-di-SO <sub>2</sub> H <sup>nn</sup> 3,10-di-SO <sub>2</sub> H <sup>nn</sup>	
Pentacene	6,13	6,13-quinone <sup>i</sup>	...	...	...	
Picene	5,8	5,6-quinone <sup>k</sup>	13,14-di-Br(?) <sup>bb</sup>	...	...	

<sup>a</sup> C. E. Groves, Ann. Chem. 167, 357 (1873).  
<sup>b</sup> J. Fritzsche, J. prakt. Chem. (1) 106, 287 (1869).  
<sup>c</sup> R. Fittig and E. Ostermayer, Ann. Chem. 166, 365 (1873).  
<sup>d</sup> R. Scholl and C. Seer, Ann. Chem. 304, 125 (1912).  
<sup>e</sup> I. G. Farbenind, A.-G. Fr., 261, 627 (March 23, 1934).  
<sup>f</sup> E. Clar, Ber. deut. chem. Ges. 69, 1671 (1936).  
<sup>g</sup> I. J. Postovskii and R. G. Beyles, Compt. rend. Acad. Sci. U.R.S.S. 30 107 (1942)

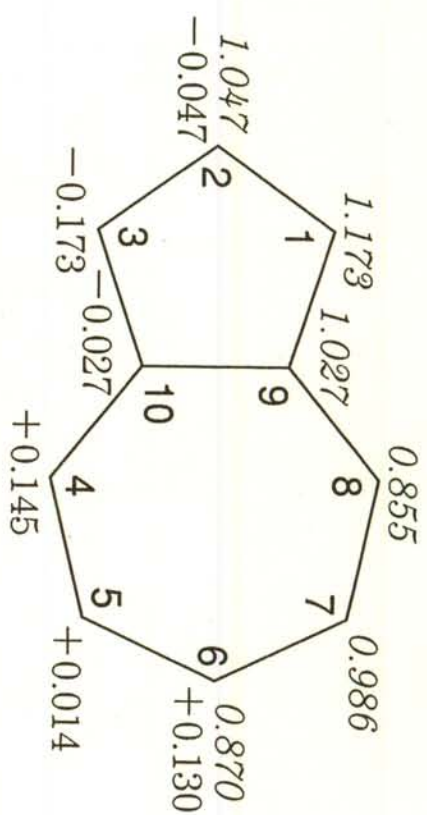
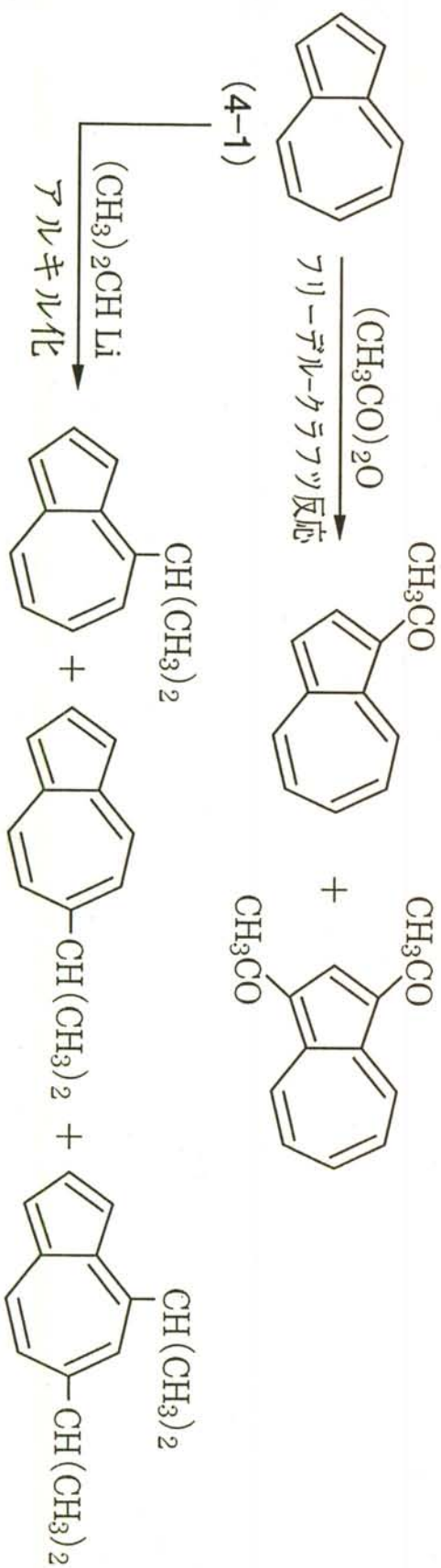
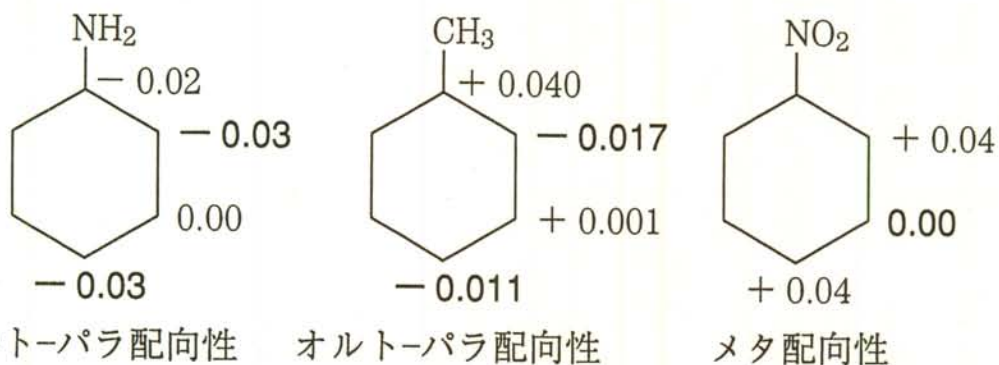


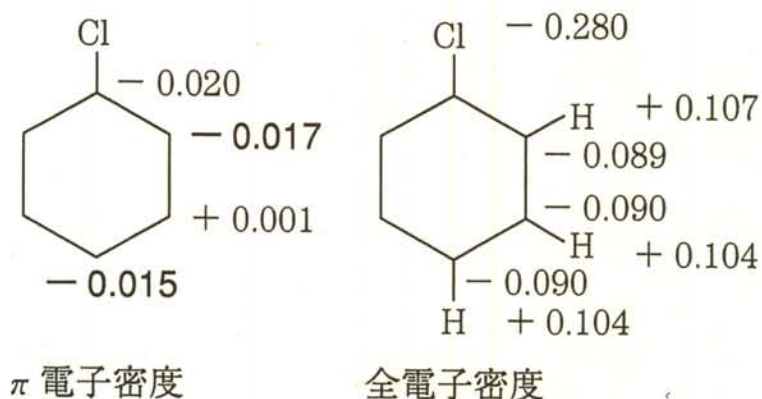
図4.5 アズレンの $\pi$ 電子密度および電荷分布. 上半分に電子密度 $q_r$ , 下半分に電荷量 $\zeta_r$ を示す



## (a) 置換ベンゼンの反応性

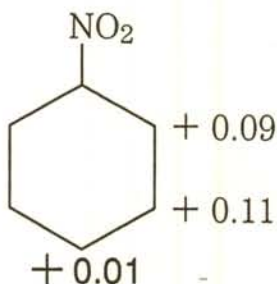


電荷密度の計算値が最も負の位置で反応が起こり，理論と実験が一致する

(b) 全電子密度と  $\pi$  電子密度の比較

クロロベンゼンはオルト-パラ配向性であり，全電子密度でなく  $\pi$  電子密度が反応性と一致する．この事実は反応に主に関与するのが  $\pi$  電子であることを示唆する

## (c) 励起状態の反応性の予測

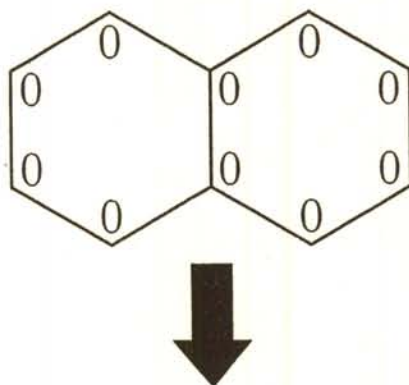


第一励起状態の電荷密度

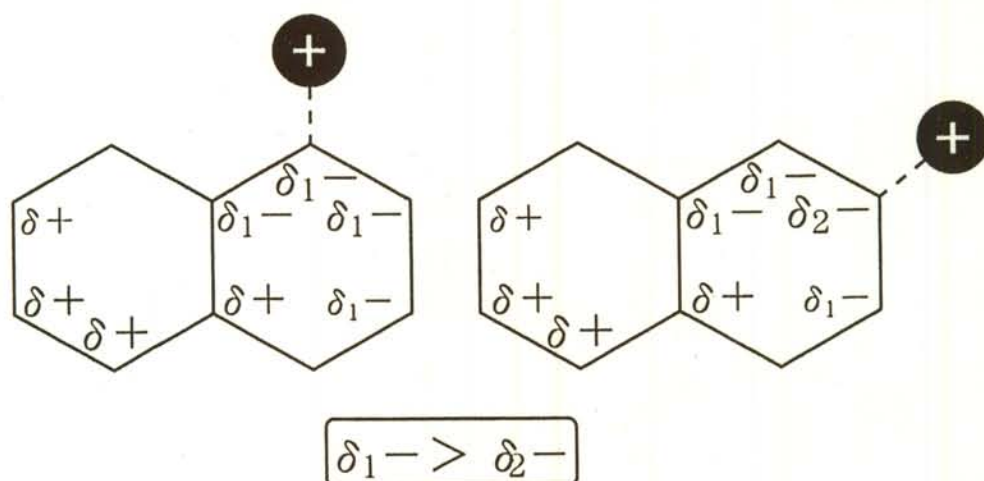
ニトロベンゼンの光臭素化で *p*-ブロモニトロベンゼンが生成するとの報告と一致する

図 4.6 置換ベンゼンの反応性指数としての  $\pi$  電子密度．ヒュッケル法による計算値．実験的には，電子密度の数値を太字で示した位置に反応が起こる．CH<sub>3</sub> 基に対しては誘起効果を考慮したモデルで計算した値を引用した．クロロベンゼンの全電子密度は拡張ヒュッケル法による計算値である

(a1) 孤立状態 (静的状態) のナフタレン分子の電荷分布



(a2) 陽イオンが接近した状態 (動的状態) のナフタレン分子の電荷分布 イオンと炭素原子の距離が等しいときに1位に誘起される負電荷 ( $\delta_1^-$ ) の方が2位に誘起される負電荷 ( $\delta_2^-$ ) より大きいので, 陽イオンは1位に反応する



(b) 自己原子分極率 ( $\pi_{rr}$ , 上半分) と反応性 (反応速度の対数の相対値, 下半分)

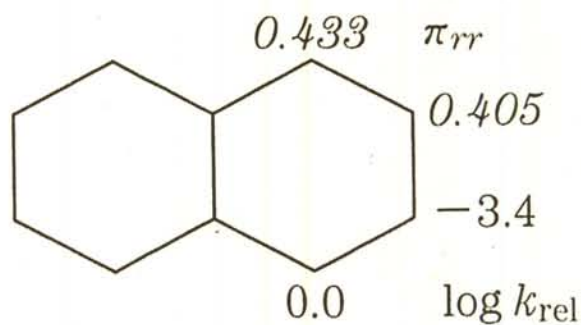


図 4.7 ナフタレンに陽イオンが接近した際の動的分極

陽イオンの接近による,

炭素原子  $r$  の原子軌道のエネルギーの変化量

$$\delta a_r$$

原子軌道のエネルギーの変化による分子の  
 $\pi$  電子エネルギーの変化量

$$\delta E$$

$$\delta E = \left( \frac{\partial E}{\partial a_r} \right) (\delta a_r) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial a_r^2} \right) (\delta a_r)^2 + \dots$$

テーラー展開

$$\frac{\partial E}{\partial a_r} = q_r \quad \text{電子密度}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial a_r^2} = \pi_{rr} \quad \text{自己原子分極率 (分極率)}$$

電子密度が増加する度合

第1項だけの比較では、反応性の比較ができないので、第2項までの近似をとって、第2項で比較しようということ。

イオンが陽イオンでも陰イオンでも  $\pi_{rr}$  が大きい位置が反応を受けやすい

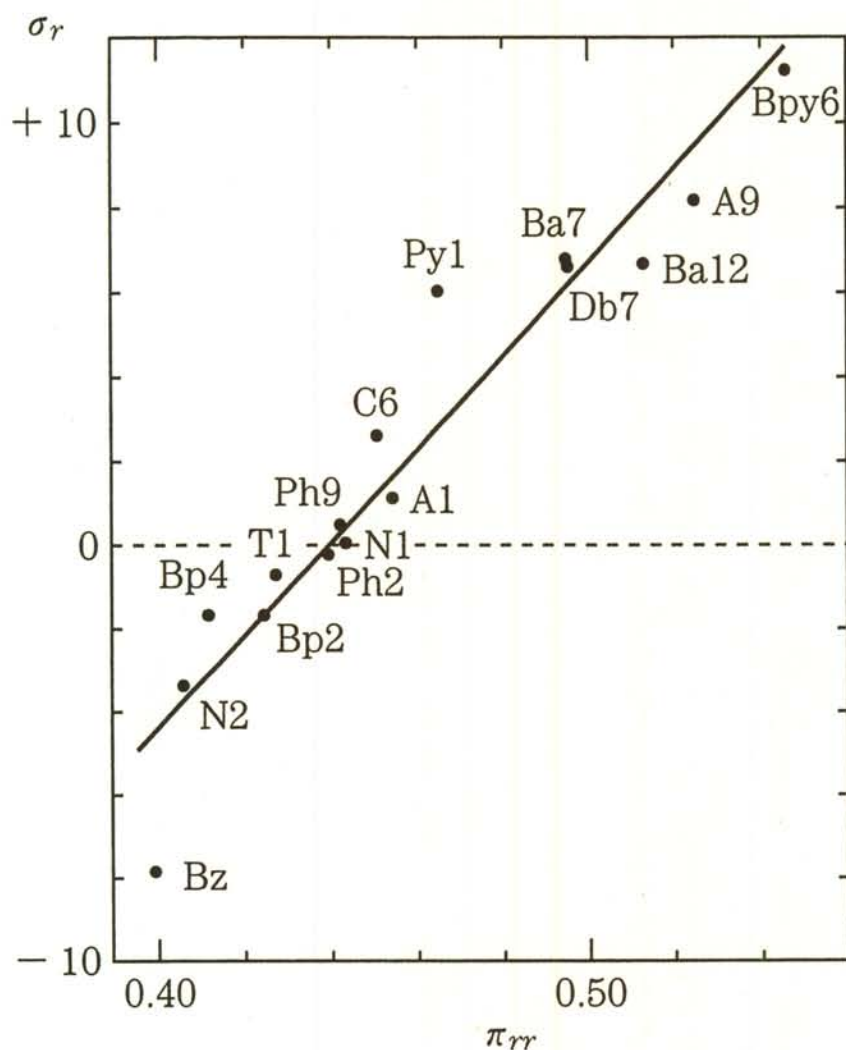


図 4.8 交互炭化水素の求電子置換反応速度の対数と分極率との直線関係。式 (4.4) から分かるように、自由エネルギーの変化量は速度の対数に比例する。従って、分極率  $\pi_{rr}$  のようにエネルギーに比例する量との相関関係を調べるには、反応速度の相対値の対数  $\sigma_r [= \log(k_r/k_{\alpha\text{-naph}})]$  と比較する。ここで、原子  $r$  の自己原子分極率を  $\pi_{rr}$ 、その原子上での求電子置換反応速度を  $k_r$ 、基準として選んだナフタレンの 1( $\alpha$ )位の求電子置換反応速度を  $k_{\alpha\text{-naph}}$  とする。図中の Bz はベンゼン、N はナフタレン、Bp はビフェニル、T はトリフェニレン、Ph はフェナントレン、A はアントラセン、C はクリセン、Py はピレン、Ba はベンゾ [ $a$ ] アントラセン、Db はジベンゾ [ $a, h$ ] アントラセン、Bpy はベンゾ [ $a$ ] ピレンを示し、それに続く数字は反応位置を示す

# フロンティア電子論による反応性指数

## (1) フロンティア電子密度 (frontier electron density)

### フロンティア電子理論

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{最高被占軌道 (HOMO)} \\ \text{最低空軌道 (LUMO)} \end{array} \right.$$

電子密度  $q_r$  は、適当ではない

→ フロンティア電子密度が適当

基質が求電子試薬の攻撃を受ける場合

$$f_r^+ = 2c_{mr}^2 \quad m : \text{HOMO の番号}$$

基質が求核試薬の攻撃を受ける場合

$$f_r^- = 2c_{m+1,r}^2 \quad m+1 : \text{LUMO}$$

ラジカル反応の場合

$$f_r^\bullet = f_r^+ + f_r^-$$



(2) フロンティア支配の反応と  
(frontier-controlled reaction)

電荷支配の反応

(charge-controlled reaction)

フロンティア電子密度による予測が合う場合と電子密度による予測が合う場合がある。

(3) Superdelocalizability

多くの反応は、フロンティア支配と電荷支配の中間の挙動を示す。

● 求電子反応の場合 
$$S_r^+ = 2 \sum_i^{occ} \frac{c_{ir}^2}{\lambda_i}$$

● 求核反応の場合 
$$S_r^- = 2 \sum_i^{occ} \frac{c_{ir}^2}{|\lambda_i|}$$

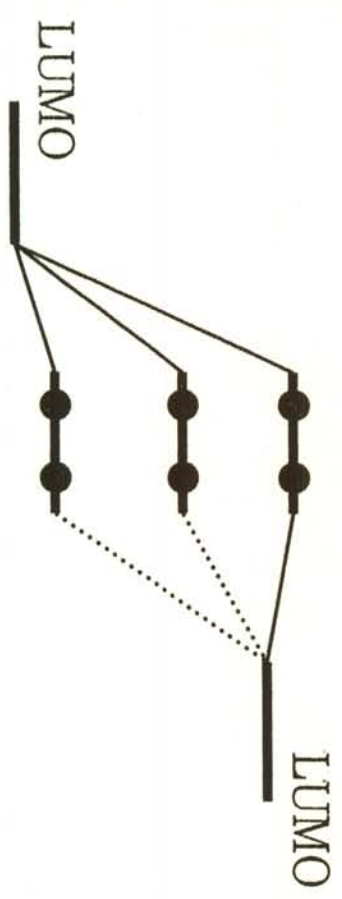
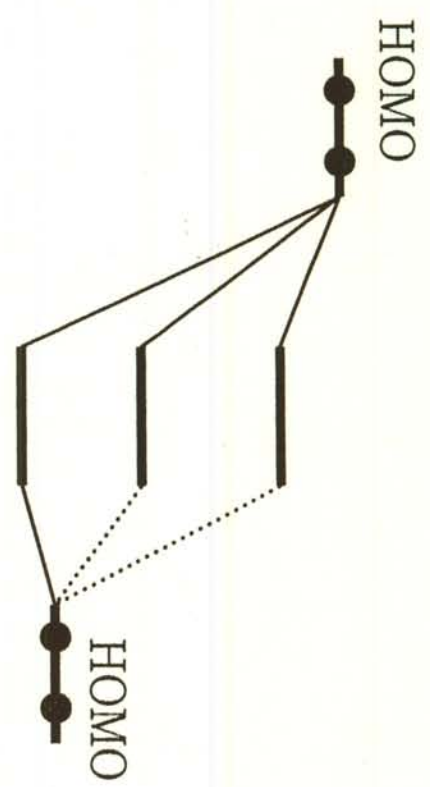
空軌道では負であるので、絶対値をとる

● ラジカル反応の場合 
$$S_r^\bullet = S_r^+ + S_r^-$$

$$\varepsilon_i = \alpha + \lambda_i \beta$$

$\lambda_i$ は、分子軌道のエネルギーが低いほど大きい

→ 分子軌道のエネルギーが低いほど寄与は小さい



電荷支配

フロンティア支配

電荷支配

フロンティア支配

(a) 求電子反応

(b) 求核反応

図 4.12 フロンティア支配の反応と電荷支配の反応

電子密度  $q_r$

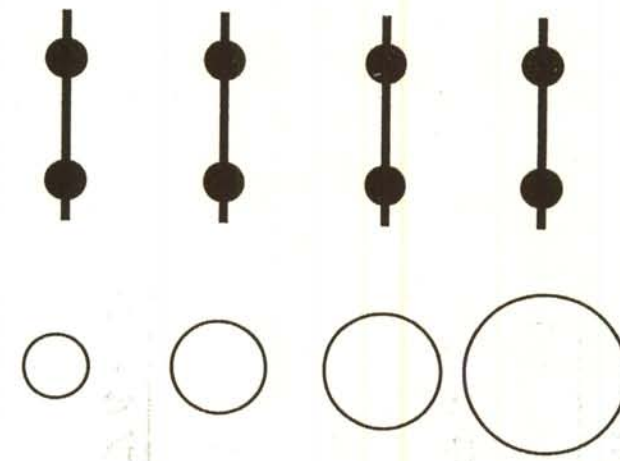
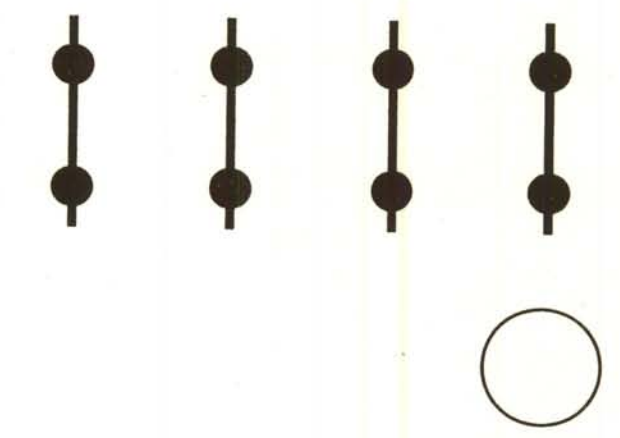
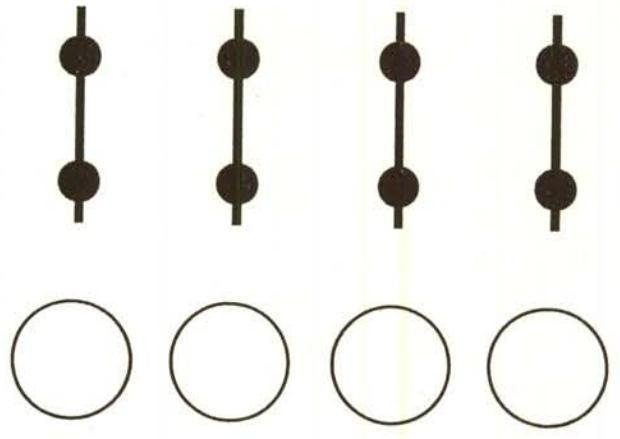
フロンティア電子密度  $f^+$

Superdelocalizability  $S^+$

LUMO



HOMO



全てのMOに同比重

フロンティアMOに  
全比重

フロンティアMOに  
最高比重, 次第に  
低い比重に

図 4.14 反応性指数としての電子密度, フロンティア電子密度, superdelocalizability の比較

表 4.4 種々の反応性指数

(a) 交互炭化水素<sup>a</sup>

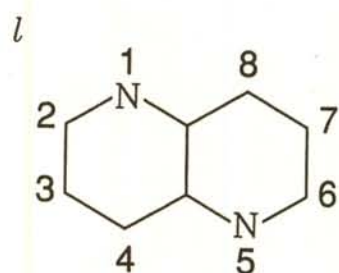
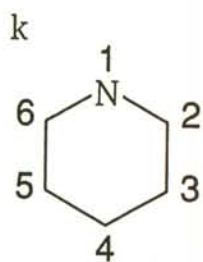
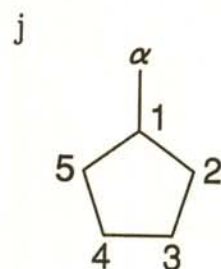
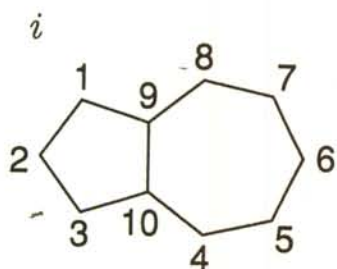
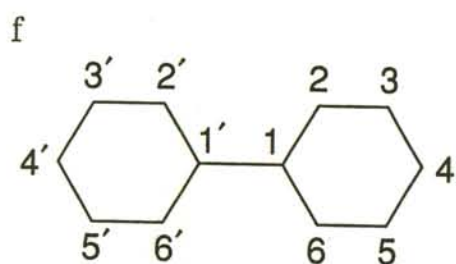
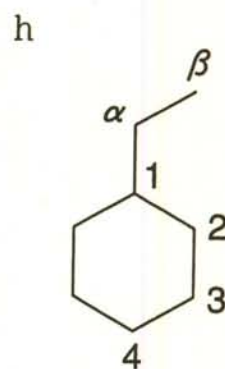
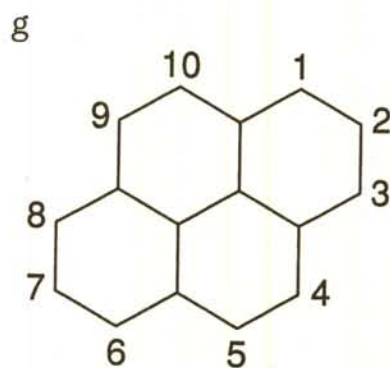
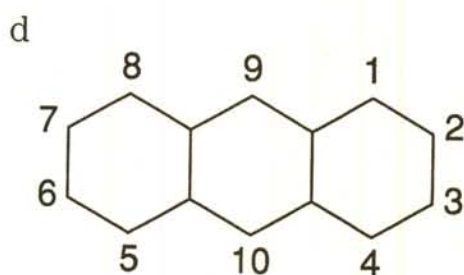
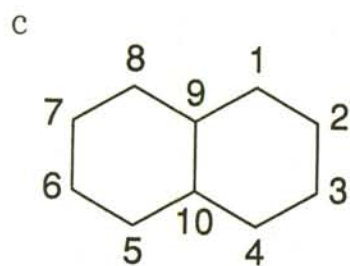
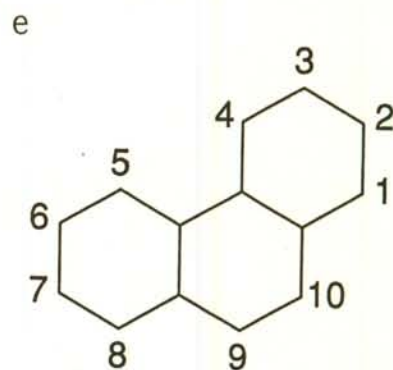
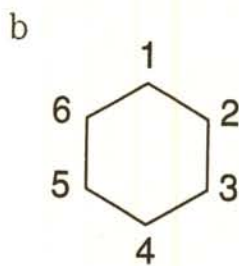
炭化水素	位置	$\pi_{rr}$	$F_r$	$f_r$	$S_r$	$L_r$
ベンゼン <sup>b</sup>		0.398	0.399	0.333	0.833	2.536
ナフタレン <sup>c</sup>	1	0.443	0.453	0.362	0.994	2.299
	2	0.404	0.404	0.138	0.873	2.460
アントラセン <sup>d</sup>	1	0.454	0.459	0.193	1.072	2.25
	2	0.411	0.409	0.047	0.922	2.40
	9	0.526	0.520	0.387	1.312	2.013
フェナントレン <sup>e</sup>	1	0.439	0.450	0.231	0.977	2.318
	2	0.403	0.403	0.004	0.860	2.498
	3	0.409	0.408	0.148	0.893	2.454
	4	0.429	0.441	0.110	0.939	2.366
	9	0.442	0.452	0.344	0.997	2.299
ビフェニル <sup>f</sup>	2	0.424	0.436	0.179	0.910	2.400
	3	0.396	0.395	0.039	0.834	2.544
	4	0.411	0.412	0.317	0.891	2.447
ピレン <sup>g</sup>	1	0.466	0.468	0.272	1.115	2.190
	2	0.395	0.393	0.000	0.829	2.55
	4	0.445	0.452	0.175	1.025	2.28
スチレン <sup>h</sup>	2		0.443	0.170		2.37
	3		0.394	0.098		2.54
	4		0.414	0.259		2.42
	$\alpha$		0.415	0.259		2.42
	$\beta$		0.821	0.683		1.703

(b) 非交互炭化水素および複素芳香族化合物

化合物	位置	$q_r$	$\pi_{rr}$	$F_r$	$f_r^+$ ( $f_r^-$ )	$S_r^+$ ( $S_r^-$ )	$L_r^+$ ( $L_r^-$ )
アズレン <sup>i</sup>	1	1.173	0.425				1.924
	2	1.047	0.419				2.362
	4	0.855	0.438				2.551
	5	0.986	0.429				2.341
	6	0.870	0.424				2.930
	9	1.027					
フルベン <sup>j</sup>	1	1.047		0.072	0.000 (0.072)	0.759 (0.758)	
	2	1.093		0.246	0.724 (0.296)	1.346 (1.348)	
	3	1.073		0.157	0.277 (0.159)	1.088 (1.090)	
	$\alpha$	0.622		0.969	0.000 (1.122)	0.558 (2.277)	
ピリジン <sup>k</sup>	1	1.319					2.73
	2	0.943			(0.271)	(0.983)	(2.16)
	3	0.922			(0.107)	(0.853)	(2.52)
	4	0.951			(0.627)	(0.978)	(2.86) (2.22)
1,5-ナフチリジン <sup>l</sup>	1						
	2	0.915			(0.203)	(1.178)	
	3	0.985			(0.116)	(0.953)	
	4	0.939			(0.360)	(1.293)	

<sup>a</sup> 交互炭化水素では  $f_r^+ = f_r^- = f_r$ ,  $S_r^+ = S_r^- = S_r$  である

(表 4.4 の注の続き)



- (a) ハモンドの仮定 芳香族置換反応においては、 $\sigma$  錯体 (I) は高エネルギーの中間体であり、遷移状態は C—E 結合生成過程 (TS 1) か C—H 結合開裂過程 (TS 2) のいずれかであるが、 $\sigma$  錯体のエネルギーが遷移状態に近く反応座標上でも近い位置にあるので、 $\sigma$  錯体 (I) と遷移状態 (TS) の構造が類似していると仮定する

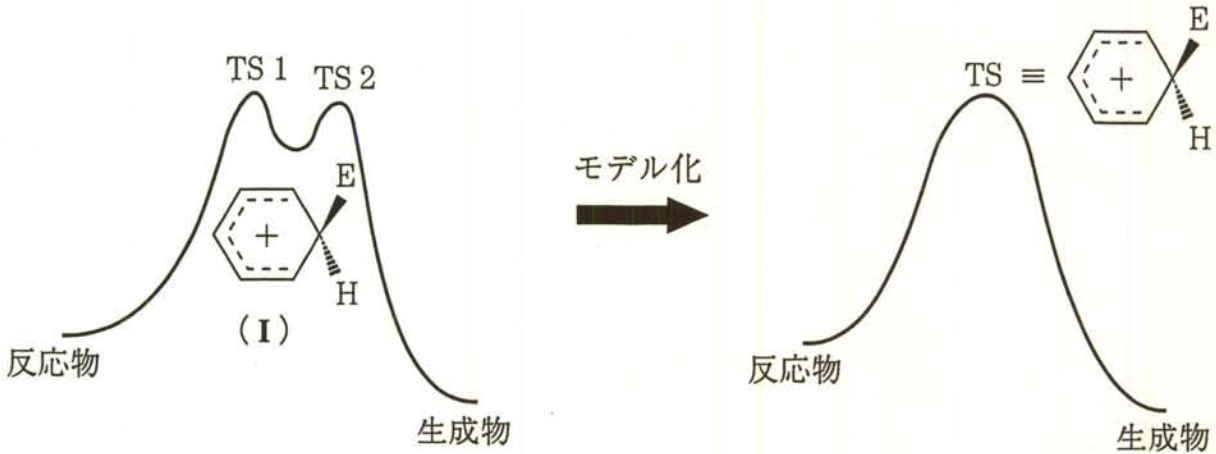


図 4.15(a) 芳香族置換反応の遷移状態のモデル化と局在化エネルギー

- (b) 局在化エネルギー計算のための遷移状態のモデル化 オルト, メタ, パラの3種の遷移状態 ( $\sigma$  錯体) において,  $sp^3$  混成炭素原子を含む結合 C—E と C—H に関するエネルギーがほぼ等しいと仮定して, ベンゼン環の  $\pi$  電子のうち C—E 結合の生成に使われる2個を,  $sp^3$  炭素上に局在化するのに必要なエネルギーを式 (4.11) により計算する

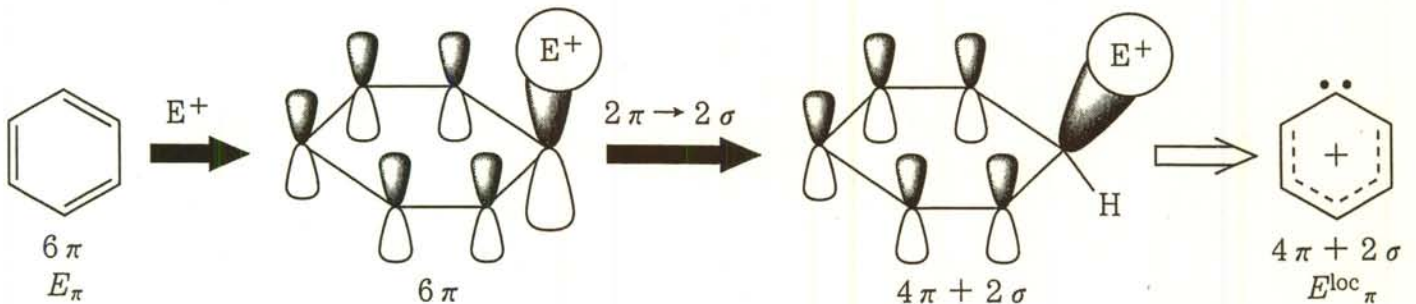


図 4.15(b) 芳香族置換反応の遷移状態のモデル化と局在化エネルギー

$$L_r = E_r^{loc} - E_\pi \quad (4.11)$$

$L_r$  : 局在化エネルギー (活性化エネルギーに対応する)

$E_\pi$  : 出発物の  $\pi$  電子のエネルギー

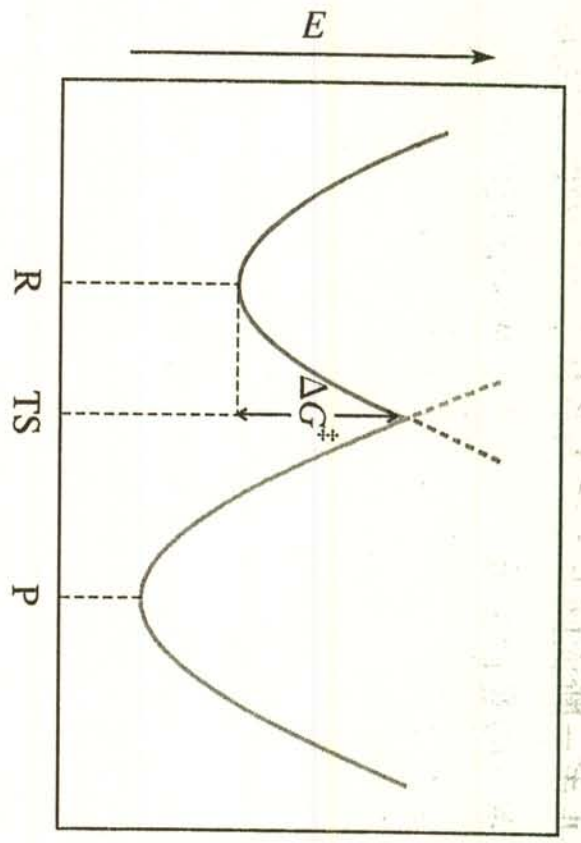


図 5・2 Bell-Evans-Polanyi のモデル

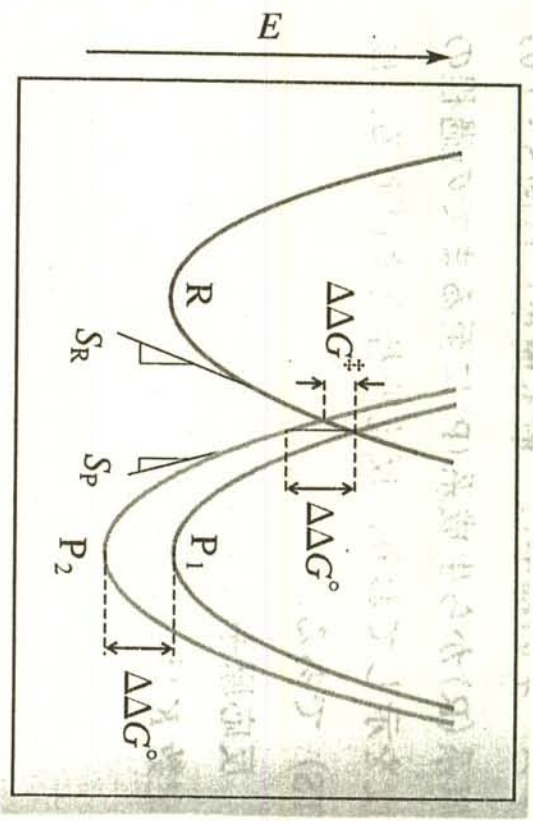
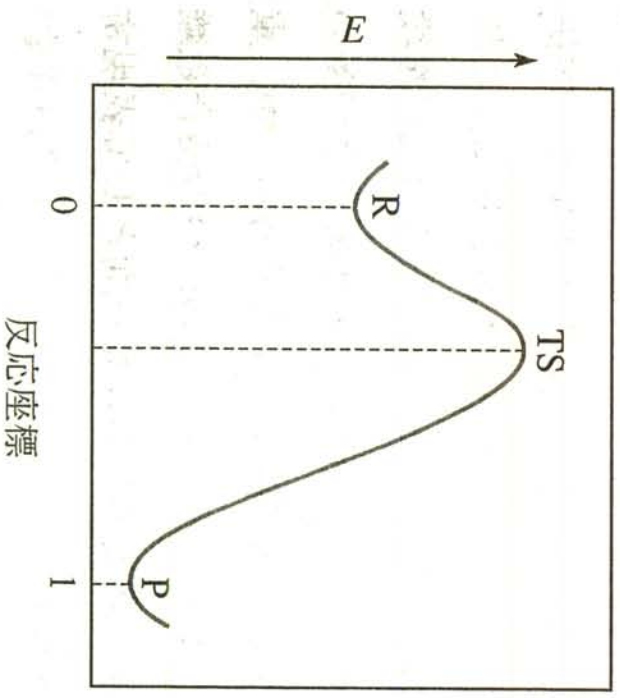


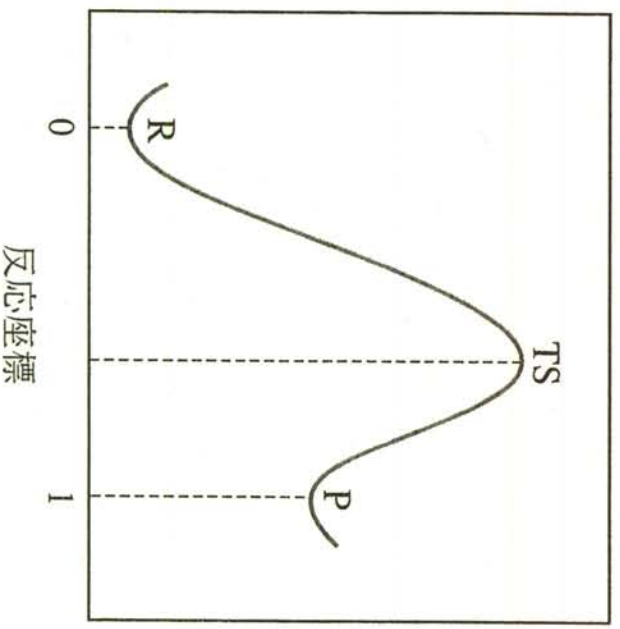
図 5・3 速度と平衡の関係

反応座標

(a) 早期遷移状態 (発エルゴン反応)



(b) 晚期遷移状態 (吸エルゴン反応)



反応座標

図 5・4 Hammond の仮説

- (c) 速度支配の芳香族置換反応の配向性 分子軌道法で、速度支配の平行反応の配向性を予測するには、(オルト, メタ, パラの3種の) 生成物を導く遷移状態と反応物(共通)とのエネルギー差  $\Delta E$  を計算し、エネルギー差から反応速度比を求める。局在化法では (c) のような粗い近似をとる。

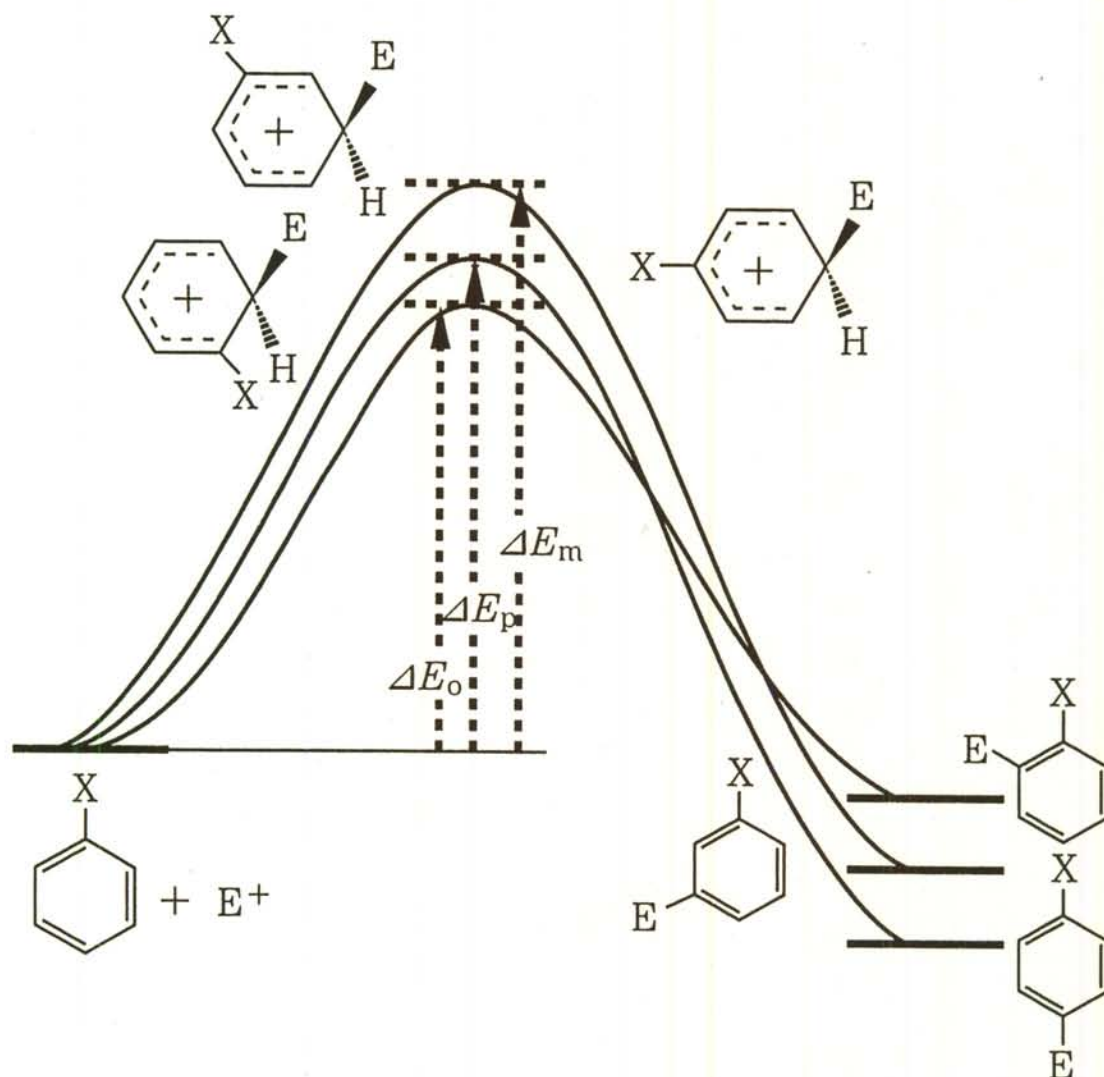


図 4.15(c) 芳香族置換反応の遷移状態のモデル化と局在化エネルギー



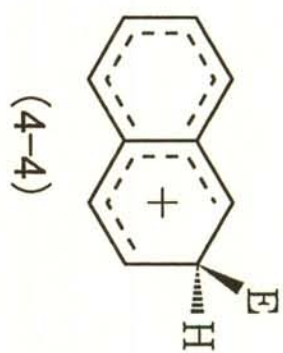
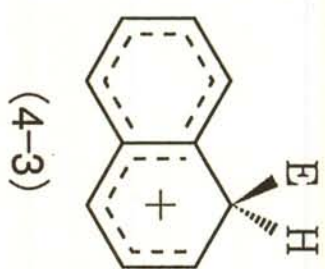
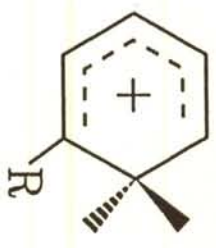



表 4.6 ナフタレンの局在化エネルギーの計算

反応位置	$\sigma$ 錯体	モデル化構造 $E_{\pi}^{\text{loc}}$	反応物(ナフタレン) $E_{\pi}$	局在化エネルギー $L_r$
1位	(4-3)	$10\alpha + 11.38\beta$	$10\alpha + 13.68\beta$	$2.30   \beta  $
2位	(4-4)	$10\alpha + 11.22\beta$	$10\alpha + 13.68\beta$	$2.46   \beta  $

表 4.5 ニトロベンゼンおよびトルエンのオルト, メタ, およびパラ位の  
求電子置換に対する局在化エネルギー (単位:  $\beta$ )

局在化構造	置換基		
	R = NO <sub>2</sub>	R = H	R = CH <sub>3</sub>
	$E_{\pi}^{10c} = 12.649$ $L^+ = 2.602$		$E_{\pi}^{10c} = 11.059$ $L^+ = 2.503$
	$E_{\pi}^{10c} = 12.803$ $L^+ = 2.548$	$E_{\pi}^{10c} = 5.464$ $L^+ = 2.536$	$E_{\pi}^{10c} = 11.025$ $L^+ = 2.567$
	$E_{\pi}^{10c} = 12.727$ $L^+ = 2.624$		$E_{\pi}^{10c} = 11.050$ $L^+ = 2.512$
	$E_{\pi}^{10c} = 15.351$	$E_{\pi} = 8.000$	$E_{\pi} = 13.562$
