

分子及び分子系の電子状態と力では $1 < n < 2$ であるから三角錐形と予測され実験と一致する。

以上概観した静電力 (ESF) 理論により, 他の多くの基底及び励起分子の構造を予測することができ, Walsh 則と同様, 価電子数と分子構造との関係を導く事もできる。更に化学反応経路および生成物の分子構造の予測にも応用することができる。これらの詳細は別に発表する予定である。

7. スピン密度と化学反応性

京大工学部石油化学教室 米沢貞次郎

開殻系のスピン密度について考察し, その絶対値, さらにその符号と化学反応性との関連について論じた。

(I) スピン密度について

スピン密度は次の二種の演算子の期待値として与えられる

$$\rho_{\mu} = S_z^{-1} \sum_k S_{kz} \Delta_{\mu} \quad (1)$$

$$\sigma_{rN} = S_z^{-1} \sum_k S_{kz} \delta(r_N) \quad (2)$$

ρ_{μ} は μ 番目の AO におけるスピン密度を与え, σ_{rN} は r_N の位置にある原子核におけるスピン密度を導く,

Δ_{μ} は μ 番目の AO と一致するとき 1, その他はゼロになる関数, $\delta(r_N)$ はデルタ関数である。 σ_{rN} は ESR における hfs と直接関連する

いま ρ_{μ} にのみ注目すると, その期待値は π 系, σ 系に対しても制限型全波動関数, 非制限型全波動関数を用いるかによってことなり,

$$\text{制限型} \quad \rho_{\mu} = (C_{\mu}^{\text{half}})^2 \quad (3)$$

$$\text{非制限型} \quad \rho_{\mu} = \rho_{\mu}^{\alpha} - \rho_{\mu}^{\beta} \quad (4)$$

と与えられる。ただし, C_{μ}^{half} は半被占分子軌道における μ 番目の AO の係数であり,

$\rho_{\mu}^{\alpha}, \rho_{\mu}^{\beta}$ はそれぞれ μ 番目の AO における α, β スピン密度で

$$\rho_{\mu}^{\alpha} = \sum_i^{\text{occ}} (C_{i\mu}^{\alpha})^2 \quad \rho_{\mu}^{\beta} = \sum_i^{\text{occ}} (C_{i\mu}^{\beta})^2 \quad (5)$$

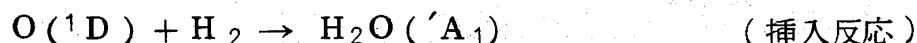
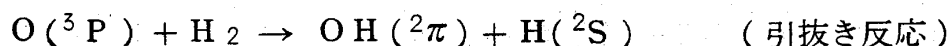
で与えられる。

制限型スピン密度は常に正であり、先に福井らの定義した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に¹⁾ 比例する量となる。このスピン密度については π 系、 σ 系などについてその値が大きい場所に反応がおりやすいことが種々の計算結果から示される。

また一方非制限型スピン密度の場合には、(4)式の定義から明らかなように正、負いずれかの値をとりうるが、共役化合物のカチオン、アニオンラジカル、アルキルラジカルなどの計算結果から、制限型スピン密度の大きい場所は正の値で大きく、制限型スピン密度の小さい場所は、絶対値の小さい負のスピン密度をとる場合が多いことが経験的に結論しうる。したがって分子間ラジカル反応に関しては、スピン密度の絶対値の大小で化学反応性がきまるとの結論が導びかれる。

〔Ⅱ〕 スピン密度の等高線図と反応性

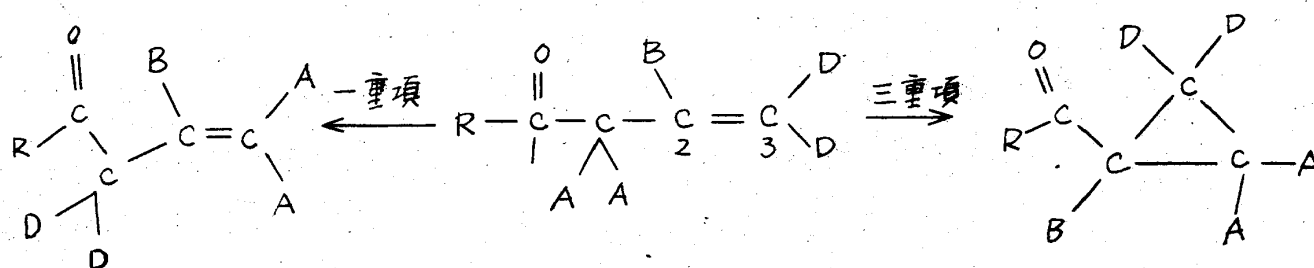
酸素原子は $O(^3P)$ と $O(^1D)$ の二つの状態が存在するが、 H_2 と次式のように



にことなつた様式が反応することが知られている。Bader²⁾は非制限分子軌道法にもとづいて、系のエネルギー変化からこの反応の差異について考察をおこなうと同時に、スピン密度関数、およびその等高線図にもとづいて、一重項酸素原子の場合には挿入反応がおりうることを指摘している。この事実が正、負のスピン密度の分布と化学反応がおりうるか否かの間に関連性を示すものとして注目される。

〔Ⅲ〕 スピン密度分布と分子内反応

β , γ -不飽和ケトンの光反応において、 $n-\pi^*$ 一重項励起か、三重項励起かによって下図のごとく反応生成成分が異なることが知られている。



Schuster らは、 α - β -不飽和ケトンの $n-\pi^*$ 励起三重項状態などのスピン密度について計算した結果、三重項状態では、上図中央に示す 1, 2 位置は異符号のスピン密度、1, 3 間は同符号となることより、1, 2 間の結合が生じうることを指摘した。

これより分子内反応においてはスピン密度の符号までふくめた量が化学反応性の尺度となる可能性が指摘しうる。

- 1) 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)
- 2) R. F. Bader, R. A. Gangi, J. Am. Chem. Soc., 93, 1831 (1971)
- 3) D. T. Schuster, G. R. Underwood, T. P. Knudsen, J. Am. Chem. Soc.,
93, 4304 (1971)

8. 化学反応における分子軌道の不安定性

京大 理 福 留 秀 雄

化学反応における電子状態を SCF LCAO MO 近似で取扱うと、HMO 近似のような電子間相互作用を無視した線型近似では生じなかった現象が生ずる。SCF 近似においては通常の対称性の要求を満たす Closed Shell の電子配置は多くの反応において核配置の変化がある極限をこえると不安定になる。この不安定性は Triplet 状態の電