

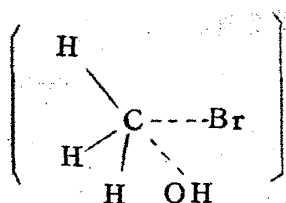
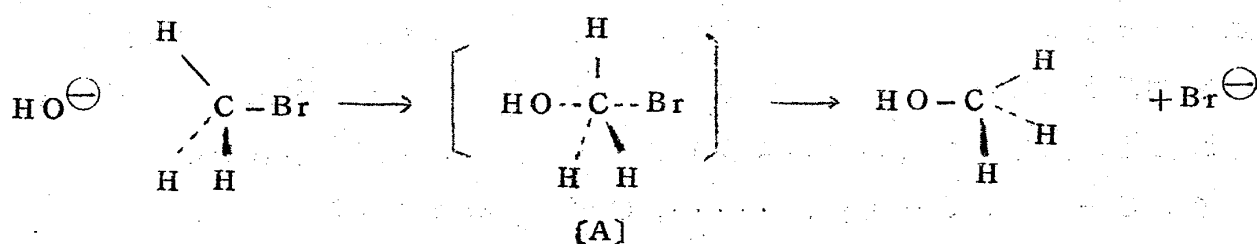
## 有機化学反応における分子振動の寄与

大阪府立大学 井 本 英 二

これまで有機反応機構を考えて来た私には、物理を専攻しておられる方に申し上げるような面白い基礎的な話題はありません。しかし、たっぺのお薦めを頂いたので、ここでは私が現在興味を持っていることがらのうち、自分自身でよくわからない事柄のうちの1つ、2つを述べて私の責任を果させて頂きたいと思います。

### 〔I〕 反応の方向と分子振動

たとえば、臭化メチルを水酸化ナトリウムの水溶液と加熱すると加水分解がおこってメタノールが生成します。この反応は水酸基イオンが次式のように、 $C-Br$ の逆の側から、すなわち背面からメチル基の炭素原子を攻撃することによって起ることが明確にされています。そしてその遷移状態は溶媒の関与は不問にして、〔A〕式のように直線状であり、〔B〕式のような非直線構造ではない、と言われています。



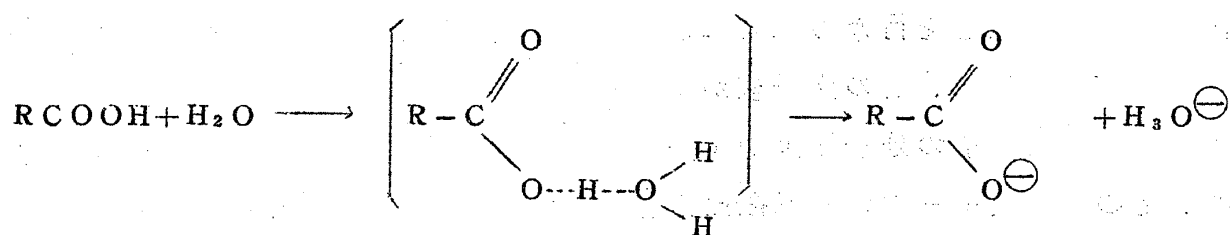
〔B〕

量子化学的計算によると構造式〔A〕のエネルギーは、構造式〔B〕のエネルギーよりも小さく、したがってこの結論は正しいとされています。しかしこの結論の出し方には1つの落穴があります。それは、反応が進むとすれば〔A〕の構造を経て進み易い、というだけであって、〔B〕では反応が進みにくいのか、それとも全く進まないのかという問題には全く触れていないことです。このような問題は、ここに取りあげた反応に限らず、その他一般のいずれの有機化学反応についても言えることです。しかし、それはさておいて、上の臭化メチルの加水分解の話にもどります。1つの共有結合が、結合距離を余り変えないまま切断されるのは、その結合が反結合の状態に変わるからでしょう。とすると、水酸基イオンが炭素原子を攻撃して、C-O結合がbondingになり、同時にC-Br結合がantibondingに変じなければなりません。そのためには、確かにC-Br結合の背面にある $sp^3$ 混成軌道のtail orbitalと $OH^-$ と結合することが必要なように思われます。つまり〔A〕式の直線構造は疑う余地がないように思われます。しかし、ここでもう少し一般的な場合を考えてみます。いま、ある1つの中心原子Cに、 $A_1, A_2, \dots, A_n$ というn個の原子が結合し、その分子の立体構造は定まっているとします。この分子の中心原子CにXが攻撃していくとき、C-X結合の生成に伴って、果してC- $A_1, C-A_2, \dots, C-A_n$ の結合のうちのどの結合が切断されるのでしょうか。切断される結合はC-X結合の真向い側にある $A_i$ 原子に限られるものでしょうか。たとえば、八面体構造の錯体が配位子を交換する反応を例にとってみると、遷移状態で置換に入る基と同じ直線上にある基が切断されるとは限ぎられていないようです。すなわち、Xが中心原子Cを攻撃するとき、C- $A_1, C-A_2, \dots, C-A_n$ 結合のうちのいずれが切断されるかは、まず第一に、どの結合がAntibondingに変じるかによって決まります。しかし、その外にもう一つ別の第二の条件が必要らしいのです。その第二の必要条件というのは、遷移状態から反応生成物が生成するには、反応生成物ができるような具合に、分子内で原子核が移動しなければならない、という条件です。このことに関してBader<sup>1)</sup>, Bartell<sup>2)</sup>, Pearson<sup>3)</sup>などが、第二次Jahn-Teller効果に基いた考え方を既に報告しています。分子の中で原子核がその位置を偏移すると、それに応じて分子のエネルギーは変化します。いま考えている分子が遷移状態にあ

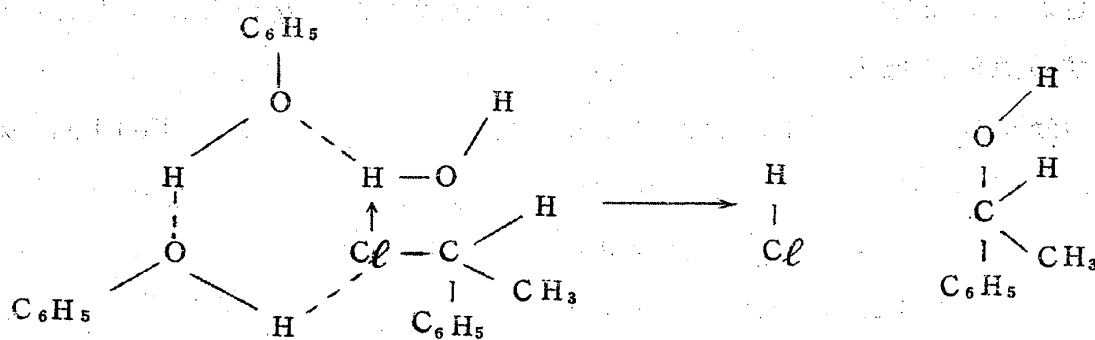
るとすると、遷移状態から生成系に向って原子核がその位置を移動すれば、その分子のエネルギーは減少する筈です。すなわちこの条件を充たすような原子核偏移のみが反応を行なうこととなります。分子のなかのどの原子核が反応中心に向って接近し、どの原子核が反応中心から遠ざかるか、というその偏移の様子は、その分子の分子振動のモードのどれかで代辯できそうです。換言すれば、そのようなモードの分子振動が存在しなければ、遷移状態から生成系に移ることはないと思われます。すなわち、遷移状態の振動のモードが、したがってその分子振動の対称性が考慮されなければならないこととなります。そしてそのような原子核移動が起ったとき、反応中心に向って接近する結合が bonding の、また逆に反応中心から遠ざかる結合が antibonding の結合状態にそれぞれ変化するとき、始めて置換反応が起ることになるのです。遷移状態の形や分子軌道を計算することは簡単ではありません。そこで簡単な推定方法が考慮されています。遷移状態の正確な分子構造はなかなかわかりませんが、これが属する点群は従来からの有機化学の知識によっておよそ推定できます。だからその分子振動のモードはわかります。他方、第二次 Jahn-Teller 効果の理論によると、分子内の原子核移動に基づく電子移動量は、最高被占分子軌道  $\phi_i$  と最低空分子軌道  $\phi_j$  の積の  $\phi_i \phi_j$  に比例します。したがってこの  $\phi_i \phi_j$  の対称性が、上の分子振動のモードの対称性と一致すれば、そこで反応が始めて起ると推定するのです。以上のように考えてくると、遷移状態の構造、特にその点群が非常に重要な意味を持っていることがわかります。有機化学反応の遷移状態は反応機構の研究から大体推定されています。直線型、折線型、あるいは三角形、四角形、楕円形、六角形などの環状型など、その種類は余り多くありません。これらの遷移状態の点群と反応の種類との間には、なにか密接な関係がありそうです。しかし私の知るかぎりでは、対応づけはまだなされていないようです。この見地から有機化学反応が体系づけられるのではないかと私は期待しています。

今ではわかりきったことかも知れませんが、私は数年前まで、たとえば酢酸が水の中でイオン解離をするのが不思議でなりませんでした。水の中で共有結合が簡単にイオン開裂をする機構が全くわかりませんでした。そのイオン開裂は次式のように、カルボキシル基のプロトンが水分子か水酸イオンによって抜

かれることによって起るのでしょうか。



ところで、水分子は1個だけでこのイオン開裂を行なうものでしょうか。塩化メチルベンジルは、水-石炭酸の混合溶媒中で次式のような遷移状態を経るといわれています。4)



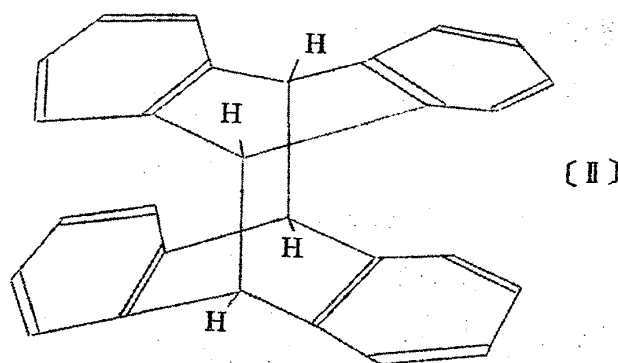
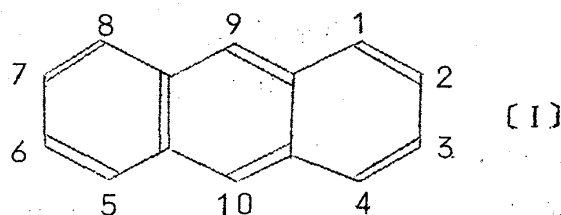
すなわち、そのイオン解離に2個の石炭酸と1個の水分子が関与しています。同様に塩化第三ブチルなどのイオン解離も多数の溶媒分子がからんでいるといわれています。そういうことを考えると上のカルボン酸のイオン解離も多数の水分子の関与が必要なのではないか、と想像されます。そしてその関与は、上述して来たような遷移状態の振動のモードと関係があるように思われます。溶媒がこのように遷移状態に関与するものであれば、今まで溶媒を抜いて考えて

来た遷移状態は，ここであらためて再検討する必要があるようです。酵素反応についても同じようなことが考えられます。酵素は反応の主役を演じる部分と，脇役を行なりまわりの分子部分から成っていますが，これらのそれぞれの働き方は遷移状態の点群と関係するのかも知れません。

## 〔Ⅱ〕 電子移動と分子振動

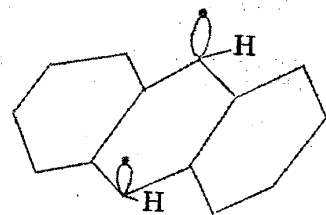
以上のことと関連して分子の振動とその物性との関連について，私達の空想を，ここで述べておきたいと思います。アントラセンの結晶は有機半導体であってその光電導性の大きいことは

周知のとおりです。このアントラセンをなにかの溶媒にとかし，紫外線を照射しますと，〔Ⅱ〕の二量体がかなりの好収率で生成します。このとき図からわかるように，二量体中のアントラセンは平面構造でなく，折れ曲っています。他方，アントラセンそのものは平面構造をとっているとされています。それではいつ平面から折れまがった形に変わのでしょうか。光を吸



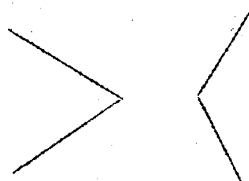
収した励起状態のアントラセン分子が光を吸収してから10のマイナス何乗秒後かに折れ曲がるのかも知れません。このとき，上方か，下方かの一方にだけ折れ曲がるのでしょうか。しかし上方に折れ曲ったものが，その形のままで残存しているとは思われません。折れ曲ったものは，励起状態の寿命が永ければ，きっと上下に羽ばたくにちがいありません。ただし，その振動数はわかりません。あるいは基底状態のアントラセン自体もやはり同じような格好で羽ばたいているかも知れません。というより，その方がむしろ妥当なように思われます。

そしてアントラセンの羽ばたきの振巾は励起状態の場合の方が大きいように想像されます。アントラセンが折れ曲がると、9・10位の free valency は増大します。そして、 $\pi$ 電子は〔Ⅲ〕に示すように折れ曲った側から見て反対側に、にじみ出ます。このような $\pi$ 電子が隣のアントラセン分子に飛び移るのではないかと、というのが私たちの光電導性に関する空想です。電子が飛び移るとき、2つのアントラセンは、〔Ⅳ〕に示すような形でなければならず、〔Ⅴ〕では飛び移らないのではないかと想像します。

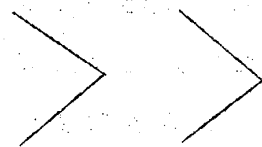


〔Ⅲ〕

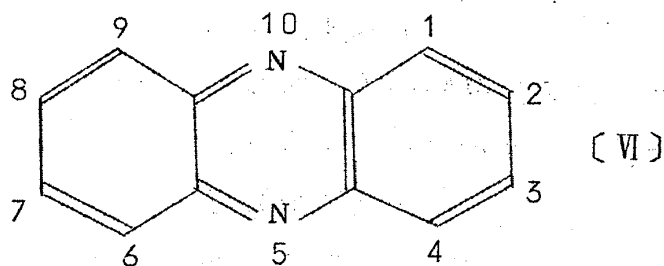
この想像を私たちは実証することに未だ成功していません。ただ、アントラセンと構造式が非常によく似たフェナジン〔Ⅵ〕について、これを暗示するようなデータをいくつか得ています。たとえば、フェナジンの1, 6位にかさ高いグループを入れる光電導性は飛躍的に上



〔Ⅳ〕



〔Ⅴ〕



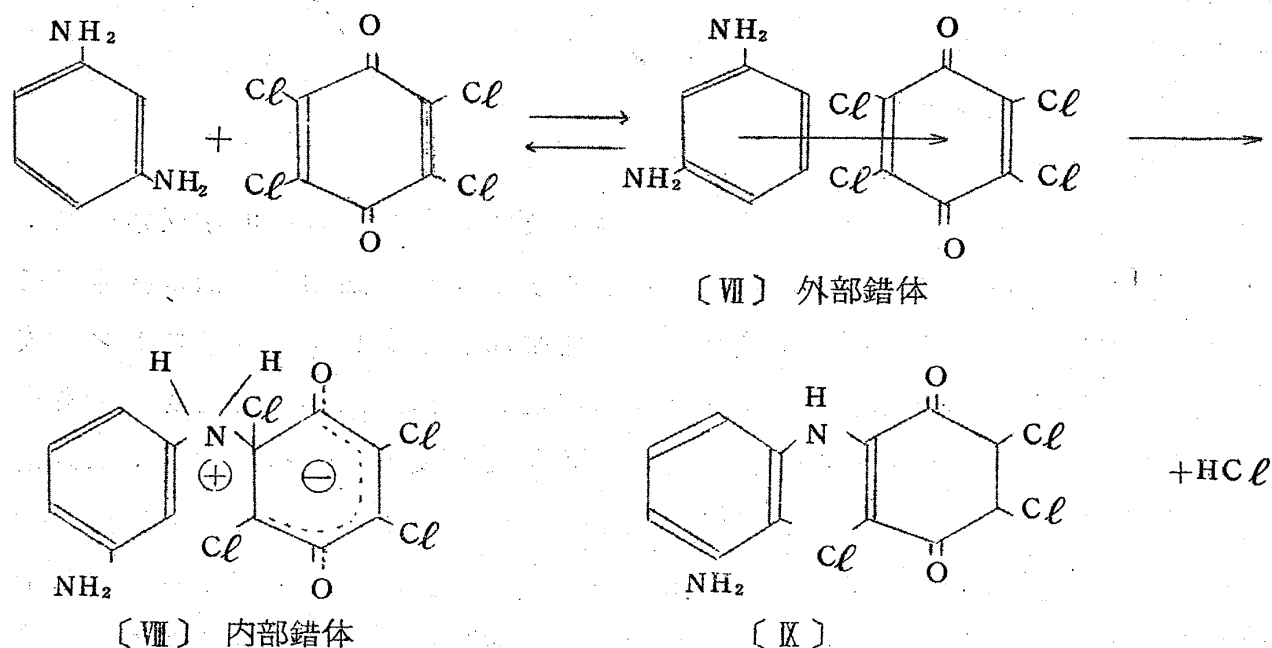
〔Ⅵ〕

昇します。しかし同じ置換基を2, 7位に入れても光電導性はほとんど現われません。それは1, 6位の置換基は5, 10位のN原子の電子の電子対と反撥しあって、フェナジンの折れ曲がり方を強くするためではないかと考えています。5) これが積極的な証明であるとは私達も考えていませんが、それはともかくとして分子振動の仕方が、電子移動の仕方と関係しているように思われてならないのです。

### 〔Ⅲ〕 その他

ベンゼンとヨード、ナフタリンとピクリン酸など、その他いろいろの対が安定な電荷移動錯体を作ること、よく知られています。また、暫く前から反応

の始めにまず電荷移動錯体ができ、その後この錯体が不安定なため組み直されて、終局的な反応生成物を生成する例もいくつか知られています。たとえばつぎの例<sup>6)</sup>が知られています。

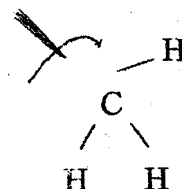


ここで〔VII〕の外部錯体はどのような仕組で〔VIII〕の内部錯体に変じていくものなのでしょうか。一般的に言って、一体どのような仕組で錯体のドナー成分とアクセプター成分とが遠ざかり、そして再結合するものなのでしょうか。もしドナー成分とアクセプター成分がともに平面構造で両者が平行しているならば、その面に垂直な軸を中心として両成分が回転し、そのため結合する力が弱まり、両者が遠ざかるのかも知れません。そういうことであれば、回転障害の高さが求められ、錯体が終局反応生成物に移る反応速度が求められることになるかも知れません。

話が少し古いのですが、これと似たようなことがあります。カルボニル基に隣接するメチル基は活性メチル基で、その水素原子は酸性であることが昔から知られています。ところが、メチル基の3個の水素原子が同時に酸性を呈するのではなく、実はC-H結合とカルボニル基の $\pi$ 軌道が平行するような位置にあるときにはじめてその水素原子が酸性を呈し、C-H結合が $\pi$ 軌道と直交するとき、その水素原子は酸性を呈さないといわれています。カルボニル基の炭素原子とメチル基の炭素原子を結ぶ単結合は温度が高ければ回転障壁を乗り越えて自由回転をしますから、1個の水素原子のみを着目すれば、1回転の間に

酸性が最大になるときが2回，最小になるときが2回存在することになります。

温度が低ければ，自由回転はなくなり，あるコンホーメシヨンをとって回転振動します。だからカルボニル基に隣接するメチル基の水素原子の酸性はこのような



状態の統計的結果として現われることになります。ただし有機化学反応では，どの位置の水素原子が酸性になるかは論じますが，その振動や回転の状態まで考慮しなければならない例は，まだ出ていません。しかし，もしプロトンが抜かれる段階が律速段階であれば，メチル基の回転の振動数が反応速度を左右することになるかも知れません。話がとりとめもなく変って恐縮ですが，二酸化炭素は直線状の分子構造をとっていて反応性が極度に小さいことは誰でも知っています。しかし，もし，その直線上の構造が折れまがれば，中心の炭素原子は求核試剤と非常に容易に反応する筈です。二酸化炭素をどうすれば折り曲げて反応にあずからせることができるか，というのは，私にとっては非常に興味のある問題です。

1) R. F. W. Bader, Canada. J. Chem. 40, 1164 (1962)

2) L. S. Bartell, J. Chem. Educ. 45, 754 (1963)

3) R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4947 (1969)

4) K. Okamoto, M. Hayashi, H. Shingu, Bull. Chem. Soc., Japan, 39, 408 (1966)

5) 杉本，井本，未発表

6) 長倉三郎，化学と工業 23, 113 (1970)