

## 有機化学現象は何を持って説明されたことになるか？

簡単な例を挙げてこの標題の意味を説明します。アニリンは求電子置換反応 (SE) に対し、オルト、パラ配向性、一方ニトロベンゼンはメタ配向性です。有機化学のテキストレベルの説明では矢印電子論を用いて、図 1 に示すようになります。

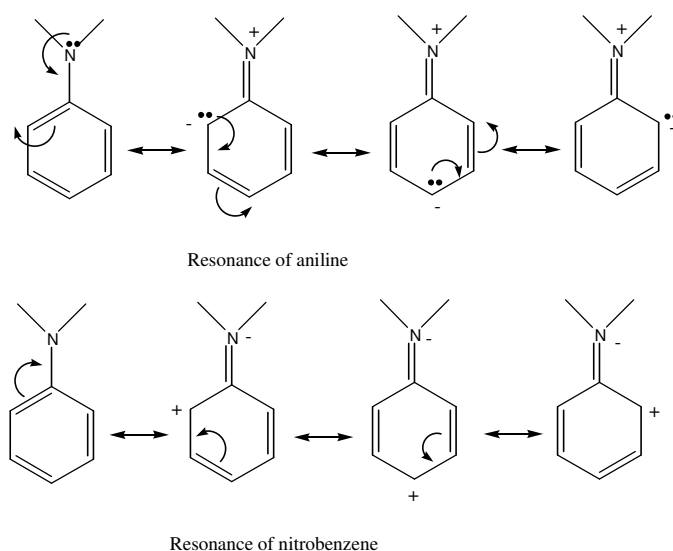


図 1. アニリンとニトロベンゼンの共役の化学的表現

つまり、アニリンでは N 原子の非共有電子対が矢印にしたがってオルト、パラ位の電子に集まり、それらの位置の  $\pi$  電子密度が大きくなるので、求電子試薬はそれらの位置に寄せられる。一方、ニトロベンゼンではオルト、パラ位の  $\pi$  電子が少なくなりそれらの位置が正電荷を帯びるため、求電子試薬はそれらの位置を避ける。

このような説明でほとんどの有機化学者は満足します。しかし、本当にこれらの反応を理解したことになるのでしょうか？次に点を考えてみましょう。(1) 矢印は何か？(2) 矢印が、電子の動く道筋を表すなら、なぜそのようになるのか、(3) 特にアニリンでは、電気陰性度の大きな N 原子から電気陰性度の小さな C 原子に電子が流れるのはなぜか？(4) そもそも原子の電気陰性度を決める原因はなにか<sup>1)</sup>、・・・つまり、矢印電子論では現象の本質的な理解はほとんど得られません。

分子軌道計算プログラムの普及で、有機化学者にも容易に分子の電子密度や反応過程のエネルギーを計算し、反応の妥当性を説明することができます。しかしそれのみでは現象の解析には当たりません。なぜそのような結果になるかということが問題なのです。

それでは、化学現象をどのように説明したら、現象が説明されたといえるのでしょうか？これが標題の意味です。

## 化学現象も自然現象の一つであること

化学現象も自然現象の一つです。これにはどなたも異論はないでしょう。ならば、化学現象も自然の基本原理から説明すべきと考えるのは当然の帰結です。素粒子物理学によると、自然を支配する力は4種あるといわれています。強さの順に、強い力、電磁気力、弱い力、万有引力です。このうち化学現象に関係する力は電磁気力のみです。強い力は、力は強いのですが作用する範囲は原子核の領域 ( $10^{-15}\text{m}$ ) で、弱い力は原子核の崩壊時のみに働き、万有引力は電磁気力に比べて  $10^{40}$  倍ほどの弱い力であり、それは完全に無視できます。

## 化学現象を支配する自然原理

電磁気力だけですべての化学現象が説明できるかという点、そうではありません。原子・分子では電子は波の性質が重要な役割をします。物質の波動性には Pauli 不確定性関係 (原理) が伴います。もう一つ電子には重要な性質があります。素粒子には一つの状態に一つしか存在することができないフェルミオン (fermion) というグループと一つの状態にいくつもの粒子が存在可能なボーズン (boson) というグループとがあります。ここで、状態とはすべての座標で特定される停留的な (微小時間では変化しない) エネルギー状態を指します。たとえば、電子なら空間座標と内部座標 (スピン、古典的理解では自転の座標) です。電子はフェルミオンに属します。なぜ電子はフェルミオンであるかはということ、電子がなぜ電荷をもつかという問題と同様に、化学が問う問題ではないと思われまので、これらは事実として受け入れましょう。電子がフェルミオンであることは、化学では Pauli の排他原理として具体的にあらわれます。

結局、原子・分子の世界を支配する因子は1. **電磁気力**, 2. **電子の波動性 (重ね合わせの原理)**, 3. **不確定性関係**, 4. **Pauli の原理**ということになります。3は2から派生する要因ですが<sup>2)</sup>、分けて考えた方が、化学現象はより理解しやすくなります。電子の波動性は電子の分布の仕方、軌道相互作用による電子の存在範囲の拡大・縮小、不確定性原理は電子の存在範囲の拡大・縮小と電子の運動エネルギーの減少・増加の定性的理解に便利です。

## 分子軌道法を用いて化学現象を自然の基本原理から理解する方法

化学現象を電磁気力、電子の波動性、不確定性関係、および Pauli の原理に基き説明することが現象の根本的理解になります。ならば、どのようにして化学現象をそれらの基本原理から理解するかという方法を考えましょう。これは比較的容易です。我々は化学現象を説明するため分子軌道法を利用します。分子軌道計算を適切に利用するのです。分子軌道として Hartree-Fock (HF) 法を用いて説明します。余談ですが、HF 法を、電子間相互作用を取り入れていないということで軽視する輩がおられますが、小生 (tanuki<sup>3)</sup>) は分子軌道論のもっともすぐれた基本理論と思っています。理由は、完全系では virial 定理が成立すること<sup>4)</sup>、状態を重ねることで電子間相互作用を取り入れることができことです。また、HF 法で方法論が定まれば、HF 法をもとにした電子相関を取り入れたより高度な方法への適用は

単純です。なお、密度汎関数法は化学現象解析には用いることはできません。

分子軌道法の詳細は省略しますが、この理論に利用にあたって注意すべき点を挙げます。変分原理を用いて分子軌道 ( $\psi$ ) の展開関数の係数 ( $c_i$ ) を決めます。

$$\frac{\partial E(c_1, c_2 \cdots c_i \cdots c_n)}{\partial c_i} = 0 \quad 1$$

ここで、 $E$  は電子エネルギーです。注意すべき点は、 $c$  は系全体の電子エネルギーに対して最適化されていることです。 決して、原子上とか原子間のエネルギーに対して最適化されているわけではありません。余談ですが、これは分子のエネルギーを原子や原子間に分割することは間違いであることを示します。また、伝統的に行われている電子密度, population, 結合次数など系の構成粒子や粒子間の量は理論的な保証は与えられていないことであり、これらを利用することも分子軌道の不適切な応用になります。

### (1) 適切なエネルギー分割

系の電子ハミルトニアン ( $H^{el}$ ) は、電子の運動エネルギー ( $T$ ) とポテンシャルエネルギー ( $V^{el}$ ) 演算子からなり、 $V^{el}$  は 1 電子ポテンシャルエネルギー ( $V_{eN}$ )、および 2 電子ポテンシャルエネルギー ( $V_{ee}$ ) の各演算子の和の形に分割できます(2 式)。これらの期待値は理論的に適切な量です (3 式)。

$$H^{el} = T + V^{el} = T + V_{eN} + V_{ee} \quad 2$$

$$\begin{aligned} E^{el} &= \int \Psi^* H^{el} \Psi d\tau = \int \Psi^* T \Psi d\tau + \int \Psi^* V^{el} \Psi d\tau \\ &= \int \Psi^* T \Psi d\tau + \int \Psi^* V_{eN} \Psi d\tau + \int \Psi^* V_{ee} \Psi d\tau \end{aligned} \quad 3$$

3 式の下段の第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は電子の 1 電子ポテンシャルエネルギー—また第 3 項は 2 電子ポテンシャルエネルギーの期待値です。

分子軌道を LCAO 展開した場合 (4 式)、3 式の各項は原子軌道 ( $\chi_r$ ) 及びその係数 ( $c_r^i$ ) を用いて、5~7 式で表されます。

$$\psi^i = \sum_{r=1}^n c_r^i \chi_r \quad 4$$

$$\int \Psi^* T \Psi d\tau = \sum_r \sum_s P_{rs} \int \chi_r^*(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(1) \right) \chi_s(1) d\tau_1 \quad 5$$

$$\int \Psi^* V_{eN} \Psi d\tau = \sum_r \sum_s P_{rs} \int \chi_r^*(1) \left( \sum_Q -\frac{Z_Q}{r_{1Q}} \right) \chi_s(1) d\tau_1 \quad 6$$

$$\int \Psi^* V_{ee} \Psi d\tau = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_{rs} \left\{ \sum_t \sum_u P_{tu} \left[ (rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] \right\} \quad 7$$

これらの式で,  $P_{rs}$  は原子軌道  $\chi_r$  と  $\chi_s$  の結合次数,  $(rs/tu)$  は,

$$(rs/tu) = \iint \chi_r^*(1) \chi_s^*(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \chi_t(2) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2$$

です. 繰り返しますが, 5 式は電子の運動エネルギーであり, 不確定性関係に起因します. 6 式は電子と原子核の電磁氣的 (クーロン) エネルギーです.

7 式は電子間相互作用エネルギーで, 電子と電子のクーロン相互作用に Pauli の原理による同じスピン同士の電子が共通の領域を占めることを避ける効果が含まれます. Pauli の原理の効果は, 7 式の  $-\frac{1}{2}(rt/su)$  です. この種のエネルギー分割は文献 5~8 を参照してください.

ここで, 用語の意味を明確にしておきましょう.

クーロン相互作用: 電荷と電荷間の相互作用

電子間相互作用: 電子と電子の間の相互作用で, Pauli の原理による効果も含む.

電子相関: ある電子の運動が他の電子の運動へ与える効果. 電子は負の電荷をもつので他の電子はその電子を避ける運動をする. Hartree-Fock 法では, 電子間相互作用を平均値として取り入れているので電子相関は入っていない.

本 HP の「提言」でも述べているように, エネルギー値を眺めているだけでは何の情報も得られません. 原子核の位置の変化に伴うこれらのエネルギー変化をみることで化学現象に自然の基本原理の何がその変化に関与するかを知ることができます.

## (2) 適用例

このような考え方による化学現象の解析は, 例は多くありませんが古くから散見されます. 1962 年 Ruedenberg は, 共有結合の生成を  $H^+$  と  $H$  原子から  $H_2^+$  生成の過程における電子の運動エネルギーと系のポテンシャル (原子核相互作用も含む) エネルギーを核間距離の関数として求めました<sup>9)</sup>. 結論として, はじめ  $H$  原子からの  $H^+$  への電子の拡散が起こりそれに伴い, 運動エネルギー低下とクーロンエネルギー低下による系のポテンシャルエネルギーが低下し, 平衡距離で核間反発クーロンエネルギーと平衡状態になるというものです. この場合, 系の電子が 1 個のみですので Pauli の原理による効果は入りませんが, 不確定性関係により生じる電子の運動エネルギーとクーロン力との関係が明確にされています. その他,  $\pi$  結合生成の問題, 共役の形成の問題についての適用例があります<sup>6,7)</sup>.

本節の初めに提起されたアニリンとニトロベンゼンの共役の問題も扱われていますので, その結論を紹介しましょう<sup>8)</sup>. 方法は, 図 2 に示すように, 置換基の回転に伴う分割された

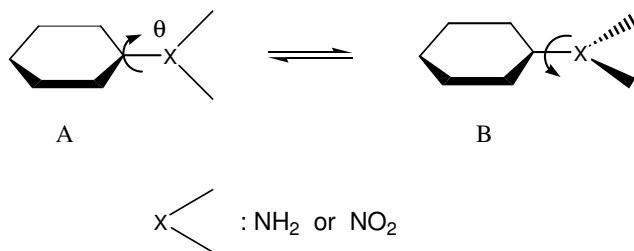


図 2. 置換基の回転にともなう各エネルギー成分の変化をみる

各エネルギー成分の変化を解析したものです。結論は次のようなものです。アミノ基のような電子供与性の置換基では、N 原子の非共有電子対の kinetic energy pressure の緩和ため電子がベンゼン環に流れ、電子の運動エネルギーが低下する。一方、ニトロベンゼンのような電子吸引性の置換基では、ニトロ基の N 原子のポテンシャルによりベンゼン環の  $\pi$  電子が N 原子へ移動する。著者は、前者を kinetic-energy origin, 後者を potential-energy origin と呼ぶことを提唱している。従来の電子供与性と電子吸引性の概念に物理的意味を与えて、アニリンの場合の電気陰性度の大きな N 原子から電気陰性度の小さな C 原子へ電子が流れるという化学の概念の矛盾を、kinetic-energy pressure の緩和という概念で解決しています。

なお、kinetic-energy pressure は Reudenberg が導入した概念で、狭い空間に閉じ込められた電子は（不確定性原理により）大きな運動エネルギーを持つので、広がろうとするというものです。あまり使われない概念ですが、不確定性関係を持ち出すより直接的なので化学現象の理解には適切と思われまます。

## 提言

化学現象は、自然現象の一つであるので、自然の基本原則からの理解がその根本的理解となる。原子・分子の世界を支配する因子は 1. **電磁気力**, 2. **電子の波動性（重ね合わせの原理）**, 3. **不確定性関係**, 4. **Pauli の原理**であり、それらの量は分子軌道法で計算できるので化学現象の過程におけるそれらの役割から現象の原因が理解できる。また、不確定性関係による電子の広がろうとする性質は kinetic-energy pressure という概念の利用が適切である。

- 
1. 原子の電気陰性度を定める原因はわかっていることですが、有機化学のテキストには含まれていません。
  2. 不確定性関係と電子の波動性との関係は本 HP のソリューション [共役はなぜ起こる?] を参照してください。
  3. Tanuki はたまにひとをだまします。ご注意あれ！
  4. virial 定理。定常状態にある系では運動エネルギー (T) と位置 (ポテンシャル) エネルギー (V) の比が -2 であるという定理 (V/T=-2)。この定理は古典力学でも、量子力学

でも成立する重要な定理です。分子軌道理論でも、原理的にこの定理を満たすものでなければ、系の力学的解析には適しません。

5. H. Ichikawa and Y. Ebisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1161 (1985)
6. H. Ichikawa, Y. Ebisawa, K. Sameshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 659 (1988)
7. H. Ichikawa, Y. Ebisawa, A. Shigihara, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1440 (1988)
8. H. Ichikawa, K. Sameshia, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 587 (1990)
9. K. Reudenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326 (1962). See also, M.J. Feinberg, K. Reudenberg, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1495 (1971)