

電子雲の動的過程と分子構造・化学反応*

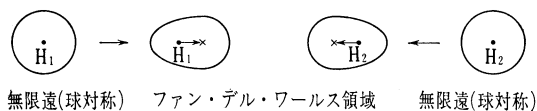
中 辻 博**

はじめに 1937 年と 1939 年に発行された書物と論文の中で、ヘルマン¹⁾とファイマン²⁾は、それぞれ独立に、分子なり分子系なりを構成する原子核に働く力を考え、それが次のような簡単な式であたえられることを示した。

$$F_A^\alpha = Z_A \int (\mathbf{r}_A/r_A^3) \rho_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z_A \sum_{B(\neq A)} Z_B \mathbf{R}_{AB}/R_{AB}^3 \quad (1)$$

ここで、 F_A^α は系を構成する原子核 A に働く力(ベクトル)*** Z_A は核 A の荷電、 \mathbf{r}_A と \mathbf{r} はそれぞれ原子核 A および空間原点からはかった電子の座標、 $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ は系の電子の空間的な分布(電子雲)を与える量で、電子密度と呼ばれる量***、 \mathbf{R}_{AB} は原子核 A から B へのベクトルである。この式は、ヘルマン-ファイマン定理と呼ばれ、次のような簡単な意味を持っている。すなわち、第 1 項は、3 次元的な拡がりを持つ負に帯電した電子分布 $\rho(\mathbf{r})$ の体積素片 $d\mathbf{r}$ に属する電子雲が核 A を引っ張る引力の全空間に関する和を与え、第 2 項は、核 A と核 B の正荷電 Z_A, Z_B 間の反発力を与えている。いいかえると、正確な電子雲 $\rho(\mathbf{r})$ が、適当な量子力学的方法によって与えられれば、系の原子核に働く力は、古典的な静電相互作用の考え方で、正確に記述されるという事である。

さらに、ファイマン²⁾は、その論文の中で、ファン・デル・ワールス力の起源を次のように推測した。すなわち、たとえば 2 つの水素原子が、遠距離で互いに相互作用をすると、その結果、各水素原子の電子雲は、次の図の



ように僅かに内側に分極する*。その結果、電子雲の重心(×印)と原子核の位置がずれ、分極した電子雲は矢印の方向に原子核を引っ張る。これが、力の立場から見た、ファン・デル・ワールス力の起源であって、この力は、 $1/R^7$ (R は核間距離) に比例するであろう(エネルギーでは $1/R^6$)。この予測は、ほぼ 30 年後になって初めて、Hirschfelder と Elliason により、 H_2 に対する厳密な量子化学的計算によって確かめられた³⁾。中辻と古賀によって研究されたように⁴⁾、図に示したようなファン・デル・ワールス力の起源は、無限遠で S 対称性を持つ原子に限られ、全ての場合に適合するわけではないが、このファイマンの研究は、電子雲の挙動とそれによって生じる力との関係を如実に示す好例である。

このように、ヘルマン-ファイマン定理に基づく“力”の構念は、非常に単純かつ直観的であり、伝統的なエネルギーをもととする方法に比べて、ただでさえ複雑な化学現象を理解する上で、非常に有力な武器であり、最近、広く研究されるようになった。その総説もいくつか出されている^{5,6,7)}。筆者らも、この力の概念に基づく静電理論を提出し^{8,9)}、分子構造、化学反応、遠距離相互作用などの問題に応用して、満足すべき結果を得ている。この研究にも見られるように、これら異なる分野の現象が、同一の観点によって、統一的に研究・理解できるという点も、この力の概念の重要な利点の 1 つである。

本稿では、先のファイマンによるファン・デル・ワールス力の起源に関する考察を、分子構造・化学反応など、より一般的な原子核座標の変位を伴う現象に拡張して、これら核座標の変位の過程における系の電子雲の挙動を一般的に特徴づけると同時に、その重要な役割について解

* Dynamic behaviors of electron cloud and molecular structure, chemical reaction.

** Hiroshi Nakatsuji: 京都大学工学部石油化学教室 (Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University).

*** 添字 α は、系の核配置が α で指定される位置にある事を示しており、1. での便利のために記した。

* このような原子核のすぐ近傍での電子雲の分極は、原子核から電子雲の重心(図の×印)にむかう双極子を与え、これは、原子双極子 (atomic dipole) と呼ばれている。このような原子双極子の生成による力を、atomic dipole force (略して AD 力) と呼ぶ。

説する。次に、これから得られる一般則をまとめ、分子構造、化学反応の分野に見られる例をいくつかあげる。より詳しくは、原論文⁹⁾を参照されたい。

1. 電子雲の動的過程——電子雲先行と電子雲追従

いま、分子なり分子系(化学反応系)なりを想像し、その原子核配置が、1つの配置から他の配置に移っていく過程を想像しよう。最初の配置に対応する系を初期状態(i)とよび、最後の配置に対応する系を終状態(f)と呼ぶ(図1参照)。iからfへの過程を変位過程Qと呼び、iとfの間の中間の核配置を α 、終状態の核配置を β と呼ぶ。一般に、変位Qは、系を構成する原子核の座標の線型結合で与えられるが¹⁰⁾、そのうち、核Aは、重要な要素であるとする。

まず第1に、 α から β への核変位Qが、次の2つの条件を満たしている場合を考える。

(a) Qは不安定な配置 α から、より安定な配置 β への単調な変化である。

(b) Qは核間反発の増大を伴う。

このような変位は、(1) 分子構造、分子振動の分野では、例えば、歪曲形あるいは三角錐形で安定な分子が、直線形あるいは平面形から、歪曲形あるいは三角錐形に移ってゆくプロセスに、(2) 化学反応の分野では、例えば、中性の等核原子が無限遠から近づいて、2原子分子を作る反応など、 α, β 間にエネルギー障壁のない発熱反応に、(3) 遠距離相互作用の分野では、2つの中性原子のファン・デル・ワールズ領域への接近などに見られる。

このような2つの条件(a), (b)を満たす変位Qを行っている分子なり分子系なりの電子雲の一般的な挙動は、ヘルマン-ファイマン定理から予測することができる。条件(a)から、配置 α にある系の原子核Aは、Q方向の推進力 F_A^α を受けていなければならない。条件(b)から、この推進力の起源は、(1) 式の電子部分(第1項)によっていなければならない。なぜなら、第2項の核部分は、全過程を通じて反発的であるからである。ところで、ヘルマン-ファイマン定理の電子部分は、3次元的重みをつけた分布(weighted density), $(1/r_A^3)\rho_\alpha(\mathbf{r})$ 、の核Aに関するモーメントにほかならないから、このような状況は、重みをつけた分布 $(1/r_A^3)\rho_\alpha(\mathbf{r})$ の重心が、配置 α における核Aの位置よりも、変位Qの方向に先行している時のみ可能である。力 F_A^α の電子部分は、原子核Aからこの重心へのベクトルに比例する。図1は、

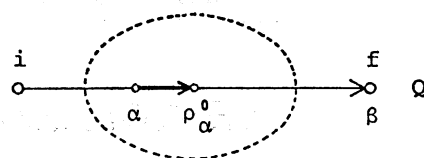


図1. 電子雲先行の概念図(点線は核配置 α にある系の電子雲を、 ρ_α^0 は weighted density (“重みをつけた分布”)の重心のQ上への射影を、 α から ρ_α^0 への矢印は配置 α における推進力の電子部分を、それぞれ示している)

[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 26 (1974)].

このような状況を概念的に示したもので、点 ρ_α^0 はこの重心の変位座標Q上への射影を示しており、 α から ρ_α^0 に向う矢印は、点 α における原子核Aに働く推進力の電子部分を示している。条件(a), (b)より、核間反発による力は、この力より小さく、逆方向を向いている。このような weighted density の核移動にたいする先行は、条件(a), (b)の直接的な結果であり、厳密に正しい帰結である。

一般的に言って、このような weighted density の先行は、原子核Aに比較的近い領域の電子雲 $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ の重心が、核配置 α における核Aの位置よりも、変位Qの方向に先行している時に起ると予想される。図1の点線は、核配置 α における系の電子雲のこのような挙動を概念的に示したものであり、今後、このような電子雲の挙動を、電子雲先行(electron-cloud preceding)と呼ぶ。電子雲先行が、原子核Aに比較的近い領域で起るであろうということ(電子雲先行の局所性)は、先の weighted density に含まれる重み $1/r_A^3$ によっている。この重みは、核Aからの距離が増加すると、急速に小さくなり、核Aに働く力に重要な寄与をするのは、核Aに比較的近い領域にある電子雲の挙動である事を示しているからである。この電子雲先行は、先の weighted density の先行に比べて、近似的な概念であるが、今までになされた分子構造や化学反応に関する研究の結果を見る限り、かなり良い近似であると思われる。直観的に言うと、(a), (b)の条件を満たす変化では、系の電子雲は、原子核のQ方向の変位に先立って先行し、この先行した電子雲が原子核を引っ張ることが、この変化の推進力の源である、という事である。

つぎに、先の電子雲先行の条件(a), (b)と全く逆の核変位プロセス、Q、を考えよう。すなわち、

(a) Qは安定な配置 α から、より不安定な配置 β への単調な変化である。

(b) Q は核間反発の減少を伴う。

このような核座標の変位過程は、上述の場合の変位過程を、丁度、逆方向に向ける事で実現される。従ってこの場合には、上と丁度逆の挙動、すなわち、weighted density の不完全追従、および、電子雲の不完全追従 (electron-cloud incomplete following; 略して、電子雲追従) が起ると期待される。この挙動は、図1の大きな矢印 Q を逆に向ける事で、容易に理解されよう。

電子雲先行、電子雲追従の起る条件として、上の説明では2つの条件 (a), (b) をおいたが、実際は、この条件よりもっとゆるい条件で十分である。たとえば化学反応を例にとると、活性化エネルギーのようなエネルギー障壁が予想される場合でも、なんらかの電子的機構に基づく電子雲先行は、この障壁をひくくする為に非常に重要である。反応性の理論で重要な役割をはたす電荷移動機構 (charge transfer 機構、略して CT 機構)¹¹⁾は、2つの反応点の中間領域に電子雲が流れ込むのに重要な役割を果し、この電子雲の挙動は、電子雲先行の重要な一例である。条件 (b) は、実際は、「(b') 過程 Q において、電子部分のほうが核反発部分より重要な役割を果す。」という条件で十分であり、この条件 (b') は、ほとんど全ての化学現象にあてはまるものである。このように、電子雲先行、電子雲追従という現象は、分子構造、化学反応のような核座標の変位過程一般に、広く起る現象であると予想され、これをもとにして、2. で述べる様な指導原理をみちびくことができる。

先に筆者らは、分子構造、化学反応などの現象を静電理論によって研究したが⁹⁾ (分子構造に対する応用は、総説 6) でも解説した)、その際、原子核に働く力を、孤立電子対、化学結合などの化学的直観とも結びつく、atomic dipole (AD) force, exchange (EC) force, extended gross charge (EGC) force の3つの力に分解した。AD 力は核 A の近傍の電子雲の分極 (例えば、孤立電子対のそれ) によって生じる力であり、EC 力は結合領域にある電子雲が原子核に与える引力であり、EGC 力は、近似によって gross charge force (GC 力) になるもので、これは、分子中の原子 B 上の正味の電荷が原子核 A におよぼす静電力をあらわしている。分子構造、化学反応などの問題においては、これらの力のうち、AD 力と EC 力が重要であることが明らかにされたが、この事は、電子雲先行、電子雲追従の局所性とも、大きな関係がある。AD 力は核 A の近傍の原子領域にある電子雲の挙動を、EC 力は A-B 結合領域にある電子雲の挙

動をあらわしているからである。この事は、あとに述べる分子構造、化学反応への応用例によっても、明らかにされる。

最後に、ここに述べた電子雲先行、電子雲追従の一般性は、インテグラル ヘルマン-ファイマン定理¹²⁾によっても示すことができるが、興味ある読者は原報⁹⁾を参照されたい。

2. 指導原理

前節で示したように、電子雲先行と電子雲追従は、分子なり分子系なりにおける核座標の変位過程一般に広く起る現象であり、電子雲先行はその変位をさらに加速する働きをし、電子雲追従はその変位を阻止する働きをする。別の言葉で言えば、系の原子核は、その核に比較的近い領域における電子雲の移行の方向に移動する。さらに初期状態から終状態までの核変位過程のエネルギー変化が単調である時、その中間の核配置で電子雲先行が起れば、それは、終状態の核配列の方が初期状態のそれより安定であることを意味し、逆に、電子雲追従が起れば、それは、初期状態の核配列の方が終状態のそれより安定であることを意味する。

このように核変位過程における電子雲の挙動は、核に働く推進力、あるいは、阻止力の大きさと方向を決める決定的な因子であり、例えば、化学反応における反応経路、配向性、立体選択性などを決める第一義的な要因である。以下に、分子構造と化学反応において見られる電子雲先行と追従の例を挙げ、その役割を説明する。

3. 分子構造

まず最初に、分子構造への応用例として、図2に示したような AH_3 型分子の平面形から三角錐形への変位過程を考える。変位 Q は、 Q_A と Q_H の線形結合で与えられる。この過程に対し、前節の指導原理は、次のよう

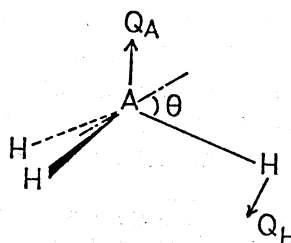


図2. AH_3 型分子の、平面形から三角錐形への面外変角座標 Q の定義 (θ は変位角を与える)

[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 31 (1974)].

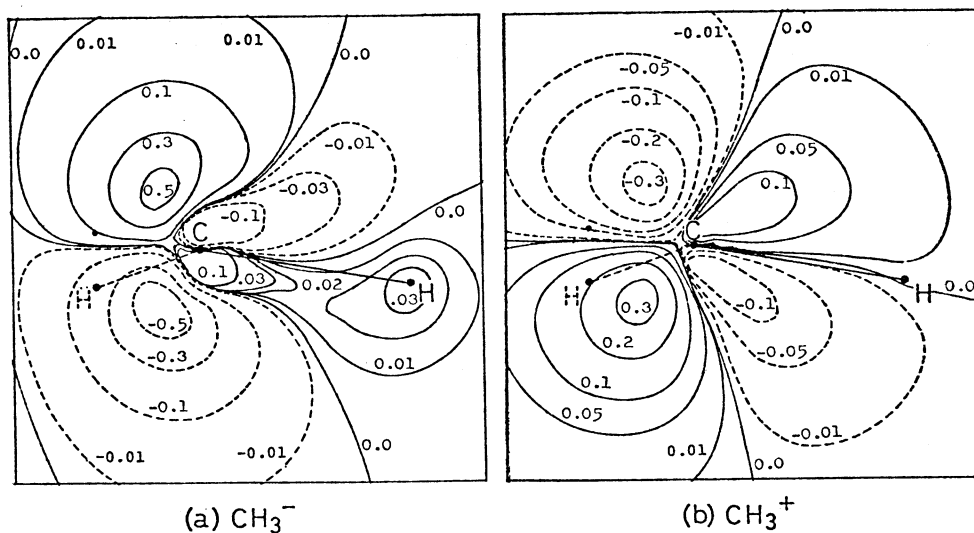


図 3. CH_3^- と CH_3^+ を平面形 ($\theta=0^\circ$) から、わずかに三角錐形 ($\theta=30^\circ$) に曲げたときに生じる電子雲の変化 (実線は増加を、点線は減少を示している)

[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 32 (1974)].

に言い換えられる。すなわち、分子を平面からまげたとき、もし電子雲先行が起れば、分子は更に歪曲し、安定構造は三角錐型であると予想されるのに対し、もし電子雲追従が起れば、変位は阻止され、安定構造は平面型であると予想される。

図 3 に、メチルアニオン (CH_3^-) とメチルカチオン (CH_3^+) を、平面型 ($\theta=0^\circ$) からわずかに三角錐型 ($\theta=30^\circ$) に曲げたときに生じる分子の電子雲の変化を等高線図で示した*。実線は電子雲の増加を、点線は減少を示している。

図 3(a) からわかるように、 CH_3^- を平面から曲げると**、炭素原子核のすぐ上で電子雲が増加し、すぐ下で電子雲が減少している。炭素原子の近傍における電子雲のこの挙動は、炭素原子上に上向き原子双極子 (atomic dipole) が生じたことを示しており、炭素原子の領域における電子雲先行にはかならない。この Q_C の方向に先行した電子雲は、炭素核を上向きに引っ張り (先の AD 力)、その Q_C 方向への変位をさらに促進する。この電子雲先行による AD 力の重要性は、静電力理論の分子構造への応用のなかで、しばしば指摘したものに外なら

* 計算は STO-3G を基底とする非経験的方法により、Chang ら (Chang, S. Y., et al.: *J. Chem. Phys.* 52, 5596 (1970)) によって決められた基底を用いた。

** この場合、変位 Q_C は 1. の条件 (b') は満たすが、条件 (b) は満たさない。変位 Q_H は、両方とも満たす。

ない^{6,8a,8b})。次に、同じ図 3(a) の C-H 結合領域を見ると、電子雲は C-H 結合の下の領域で増加し、上の領域で減少している。図 2 の C-H 結合軸の変位を考えると、この電子雲の挙動は、C-H 結合領域の電子雲の先行を示していることが分る。この電子雲先行は、おもに、端の水素原子核に Q_H 方向の力を誘起し (EC 力)、その Q_H 方向への変位を更に促進する。図 4 に、上で見られた CH_3^- における電子雲の挙動の一般的なありさまをスケッチした。矢印は、このような電子雲先行によって誘起された AD 力と EC 力を示しており、これらの力は、先の指導原理からも予想されるように、分子を三角錐型にする働きをしている。事実、 CH_3^- の安定構造は三角錐型であることが知られている¹³⁾。最後に、この電子雲先行に対する最大の寄与は、 CH_3^- の孤立電子対

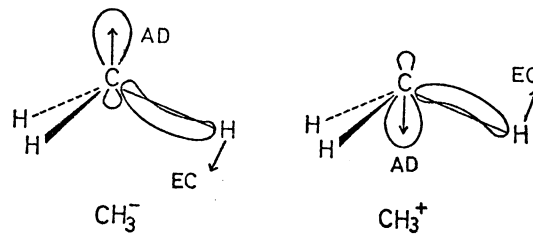


図 4. CH_3^- における電子雲先行と、 CH_3^+ における電子雲追従の概念図 (矢印は、これによって生じる AD 力と EC 力を示している)

[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 32 (1974)].

(lone-pair) 軌道から来ていることを、注意しておく。

図 3(b) にメチルカチオン (CH_3^+) における電子雲の挙動を示した。 CH_3^- のときと違って、炭素原子の近傍の電子雲は、上側で減少し下側で増加して、下向きの原子双極子が生成している。この電子雲の挙動は、電子雲追従に外ならず、炭素原子の変位 Q_C を阻止する方向の力 (AD 力) を炭素原子核に及ぼす。C-H 結合領域の電子雲も、 CH_3^- の場合と逆で、C-H 結合の下側で減少し上側で増加して、結合電子雲は C-H 軸の変位に遅れて追従していること (電子雲追従) を示している。この遅れた C-H 結合電子雲は、おもに端の水素原子核を Q_H と逆の方向に引っ張り (EC 力)、変位 Q_H を阻止する働きをする。図 4 に、ここで見られた電子雲追従の一般的なありさまをスケッチした。矢印は、このような電子雲追従によって誘起された AD 力と EC 力を示しており、これらの力は、先の指導原理とも一致して、分子を平面型にする働きをしている。事実、 CH_3^+ の安定構造は平面型であることが知られている。

次に、メチルラジカル (CH_3) における電子雲の挙動を調べよう。メチルラジカルは安定構造が平面型であることは、実験的にほぼ確立されているが、理論的には、多数の分子構造の中でも比較的難しいとされている分子で、例えば、有名な Walsh 則も、この分子に対して間違っただけの予測を与える¹⁴⁾。静電力理論では、実際の力の計算により平面との予測が得られているが^{8a)}、ここでは、

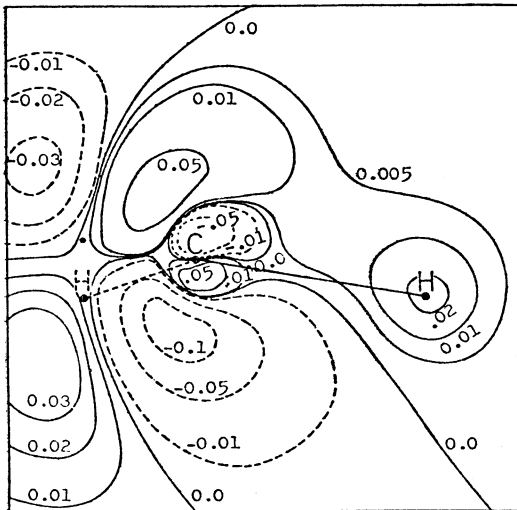


図 5. メチルラジカルを平面形から、わずかに三角錐形 ($\theta=30^\circ$) に曲げたときに生じる電子雲の変化 [Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 32 (1974)].

上述の立場により、この問題を検討しよう。図 5 は、 CH_3 における電子雲の挙動を、上と同様にして求めたものである*。炭素原子の近傍の電子雲の挙動は、先の場合に比べてずっと複雑であるが、電子雲先行の性質が認められる。もっとも、その程度は、 CH_3^- の場合に比べて、はるかに小さいことがわかる。他方、C-H 結合領域における挙動は、電子雲追従であり、この挙動は分子をもっと曲げると、ずっと顕著になることも確かめられている。この様に CH_3 では、両方の挙動が異なる領域で起り、事情はより複雑であるが、より明確な挙動を示している C-H 結合領域における電子雲追従が、分子を平面型にしているものと考えられる。

同様の解析は、アンモニア (NH_3) についても行なわれたが⁹⁾、その結果は、等電子的な CH_3^- の図 (図 3(a)) と殆ど同じであった。この事は、価電子数と分子構造の関係 (Walsh 則) が、このような電子雲の挙動の類似性に根ざしている事を示すもので、興味深い。

電子雲先行、追従の現象は、分子の内部回転障壁 (一重結合の回りの回転も含む) においても重要な起源である。例えば、エチレンの内部回転を例にとると、内部回転変位 Q における、C-H 結合の電子雲の挙動は、図 6 の如くである^{9, 8b)}。左側は基底状態の場合で、C-H 結合の電子雲は C-H 軸の回転変位 Q についてゆけず、電子雲追従を起しているのに対し、 $\pi-\pi^*$ 励起状態では、電子雲先行が起る。その結果、それぞれの水素原子核には、矢印の方向の EC 力が働き、基底状態の分子を平面型に、励起状態の分子を 2 つの CH_2 面が互いに 90° をな

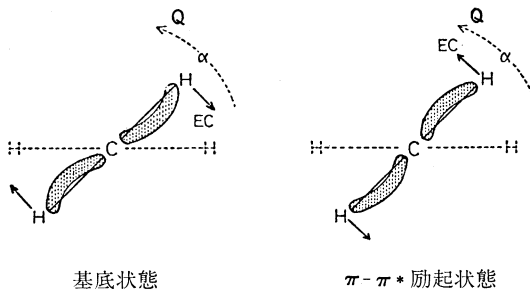


図 6. 基底状態 (左側) と励起状態 (右側) にあるエチレンの電子雲追従と電子雲先行 (実線の CH_2 は手前のそれを、点線の CH_2 は向こう側のそれを示している (ニューマン投影図)。 Q は内部回転変位を、 α はその中間状態を、矢印はプロトンに働く EC 力を示している)

[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 27 (1974)].

* ここでは、非制限法を用いた。

す形 (bisect 型) にするように作用している。事実、これらの予測は実験結果と一致している。

平衡構造における bent bond

上の考え方は、例えばアンモニアにおいて、平衡構造においてすら、N-H 結合電子雲は N-H 軸上になく、僅かに内側にまがっている現象 (bent bond) を理解するうえでも有用である。いま、平衡構造で三角錐型の分子を想像しよう (図2参照)。平衡構造では、端の水素原子核に働く力は零でなければならないから、プロトン-プロトン間の核間反発によって生じる力は、電子的な起源をもつ力によって完全に打消されていなければならない。先と同じ考察により、この状況は、プロトンの近傍の電子雲、および、A-H 結合の電子雲が A-H 軸からわずかに内側に歪むことによって容易に達成される。これが、とりもなおさず、bent bond であり、電子雲先行が凍結された場合に当たっている。このような bent bond の例は、Kaldor¹⁵⁾、Rothenberg¹⁶⁾、Newton ら¹⁷⁾の精密な計算により、広く確かめられている。

局在化軌道法による表現

局在化軌道法 (localized orbital 法)¹⁸⁾ という言葉には、不慣れた読者も多いと思われるが、この方法は、要するに、正確な分子軌道法の結果を、全体の意味は不変に保ったまま、化学的直観に合った、局在的な、結合、孤立電子対などの意味をもつ軌道 (局在化軌道) に変換する方法である。他方、1. で示したように、電子雲先行・追従の現象は、主に、原子領域 (例えば、原子双極子の生成で、孤立電子対はその代表例)、結合領域など、局所的な電子雲の挙動によって表現される。したがって、この2つの考え方を結び合わせると、我々は容易に、電子雲の追従・先行という挙動が、平衡状態から離れた核配置での、対応する局在化軌道に顕著にあらわれるであろう、との想像に達する。このことは、分子構造、化学反応いづれの場合にも正しく、これらの現象を直観的に理解するのに有用な方法を示唆している。

実例を示そう。Chang らは、メチルラジカルの局在化 C-H 軌道を計算したが¹⁹⁾、その結果を図示すると次のようである。



[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 35 (1974)].

この図は、明らかに、図5にも示されたような電子雲追従の性質を表現している。

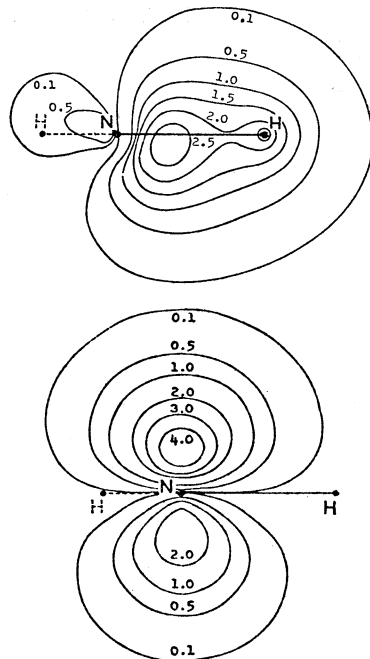


図7. 平面形の NH_3 に対して得られた、局在化 N-H 結合軌道と孤立電子対軌道 (局在化軌道は Kaldor¹⁵⁾ により計算された結果による)

[Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 36 (1974)].

Kaldor は、アンモニアの局在化軌道の興味ある挙動を報告した¹⁵⁾。図7は、彼によって得られた、平面形の NH_3 の局在化 N-H 結合軌道と、孤立電子対軌道を図にしたものである。驚くべきことに、平面形でありながら、これらの局在化軌道は NH_3 平面について対称ではなく、この平面からはみ出している。分子の対称性から、全電子雲は、この平面について対称であることは言うまでもない。Kaldor によれば、N-H 結合電子雲の混成角は、平面形で 18° 、平衡構造 (三角錐型) で 5.5° 内向きであり、後者は bent bond を示している。図7の結果は、結合とか孤立電子対など、化学的直観に合致した軌道は、平面構造においてすら対称ではなく、すでに歪んだ形をとっていて、分子を平面形から曲げた時に生じる電子雲先行の挙動を、すでに反映していることを示しており、興味深い。

これらの例は、局在化軌道法が、電子雲先行・追従という電子雲の挙動を直観的に表現するのに、優れた方法である事を示唆しているが、他方で、我々は、個々の局在化軌道の挙動は、解釈的な点は別にして、余り意味がなく、実際に意味があるのは、変位の駆動力、阻止力と

直接につながる、全電子雲の挙動であることを忘れてはならない。先の電子雲先行・追従という挙動は、全電子雲のそれである。

4. 化学反応

力の概念の重要な特長の1つは、その概念をほとんど変更することなく、例えば、分子構造にも化学反応にも応用できるという点にある。この事は、(1)式のヘルマン-ファイマン定理が、ボルン-オッペンハイマー近似という、普通は非常に良い近似の範囲内で、正確に成立する定理であるという事によっている。この特長は、異なる分野の現象を、1つの統一的な観点に立って理解できるという点で、それ自身大きな利点であるが、さらに、例えば、分子構造と化学反応の境界領域、化学反応と遠距離相互作用の接する領域など、2つの現象が密接に関係しあっている現象を調べるときにも、大きな利点となる。ここでは、このような事を念頭において、化学反応過程における電子雲の挙動(特に、電子雲先行)とその役割、反応過程における反応分子の構造の変化とその影響、について調べる。

まず、化学における最も基本的な反応の1つである水素分子の生成反応 $H+H \rightarrow H_2$ を、Bader と Chandra に

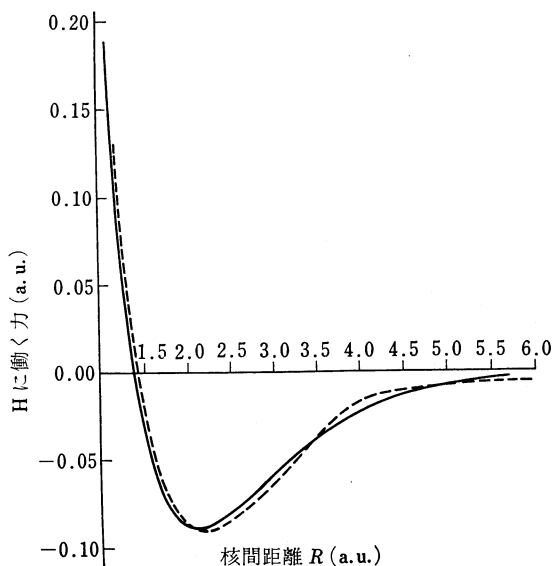


図 8. 水素分子生成反応の力の曲線(実線は実測値, 点線は理論値を示している)

[Bader, R.F.W., Chandra, A.K.: *Can. J. Chem.* **46**, 955 (1968)].

よる研究²⁰⁾から紹介しよう。彼らはこの反応過程の電子雲の挙動を 8 a.u. (4.2 Å)* から 1 a.u. (0.53 Å) の距離まで調べた。水素分子の平衡核間距離は 1.402 a.u. (0.7416 Å) である。図 8 は Das と Wahl²¹⁾ による波動関数から、ヘルマン-ファイマン定理を用いて計算された力の曲線(点線)を、実験結果(実線)と比較したものである。平衡核間距離は、力の曲線が零線を横切る点であり、曲線の全体的な特徴とともに、実験曲線と比較的良好一致している。ただ、4 a.u. 以上での計算曲線の勾配は、やや小さすぎる。図 9 は、この曲線のもとになっている反応系の電子雲の挙動を、2つの孤立した水素原子からの変化によって示したものである。実線は電子雲の増加を、点線は減少を示している。図中の大きな点は、水素原子核の位置を示しているが、予想される通り 8 a.u. から平衡核間距離 (1.4 a.u.) にいたる全過程で、反応系の電子雲は、反応の進行にともなう核の移動に先行している。興味あることに、反応の初期 (8 a.u. ~ 6 a.u.) では、この電子雲先行は、原子双極子の生成という形で起っており、AD 力がこの領域での反応推進力の主たる要因であることがわかる。序で述べたように、水素原子間のファン・デル・ワールス力の起源である電子雲先行が、やはり、原子双極子の生成による AD 力の生成という形で起ることを考え併せると、この電子雲先行は、ファン・デル・ワールス領域から、反応の初期過程に至るまで、連続的につながったものであることが理解される。さらに原子核が接近すると (3.0 a.u. ~ 2.0 a.u.)、電子雲先行は、各水素原子の電子雲が、2つの核に共通の領域(重なり領域)に流入する形で起り、図 8 の力の曲線からもわかるように、これによる EC 力が、反応を推進する大きな力となる。図 8 から、2 a.u. を過ぎると、反応推進力に徐々にブレーキがかかっていくことがわかるが、この事は、図 9 において、原子核が実線の電子雲の中にのめり込み、核の丁度後方にも電子雲がたまりだす事と対応している。平衡核間距離より短い距離では、電子雲のこの挙動(電子雲追従)が更に顕著になっている。この反応は、最も単純な反応であるだけに、電子雲の挙動も比較的単純であるが、次に、もう少し複雑な反応について考えよう。

より大きな分子が互いに反応する場合にも、各分子の反応点の数は 1 個か、たかだか、2 個であるから、問題はそう複雑になる訳ではない。化学反応が進行するために

* 1 a.u. (原子単位) は、長さで 0.5292 Å, 力で 8.2378×10^{-8} dyn である。

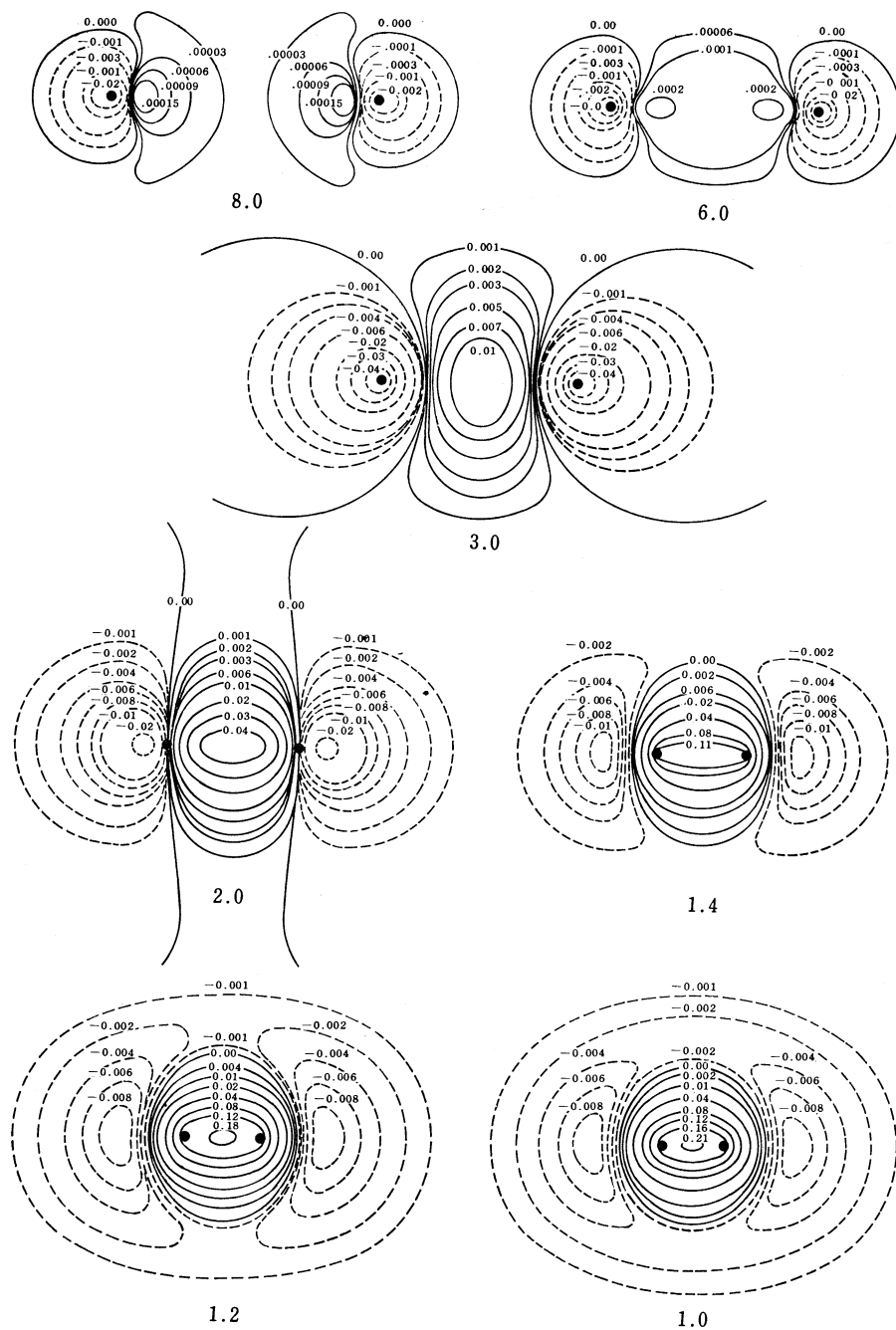


図 9. 水素分子の生成反応過程における電子雲の変化 (実線は孤立状態からの増加を、点線は減少を示している。
8.0 a.u. と 6.0 a.u. に対する図は、他の図に比べて、半分の大きさで書いてある)
[Bader, R.F.W., Chandra, A.K.: *Can. J. Chem.* 46, 956 (1968)].

は、反応分子の相互作用によって、反応点の中間領域に何らかの形で電子雲先行が起ると同時に、この反応によ

って切断される結合があれば、この結合領域から電子雲が流出すること (これも電子雲先行の 1 つの形態である)

が必要である。反応点の中間領域への電子雲先行としては、反応点の近傍の電子雲の反応方向への分極(反応点と核とが一致する時は AD 力), および、反応点間の重なり領域への電子雲の流入 (EC 力) という形が考えられる。これら 2 つの型の電子雲先行は、上の水素分子生成反応の例にも見られるように、反応の段階(初期, 中期, 終段階)と反応の種類(等核的, イオンのなど)によって、その相対的な重要度が異なる。しかしながら、少なくとも等核的な反応の中間段階では、後者の形態による EC 力が、一般に、反応を推進させる上で重要な寄与をすると考えられる。

このような考え方に立って、筆者は^{8a)}、共有結合の生成反応、配位結合の生成反応などにおける、反応推進力の起源を、いくつかの例について定性的に考察し、この反応推進力は、同時に、各反応分子の構造の変形にも大きく寄与し、反応過程の自然な理解が得られることを示した。ここでは、その後、筆者らによって行なわれたより定量的な研究から^{8b)}、メチルラジカルの二量化反応をとりあげ、より複雑な反応例として説明する。

化学反応過程における各反応分子の構造の変化が、反応推進力に与える効果も同時に考察するために、2 つの反応径路を考える。1 つは、2 つのメチルラジカルが平面形を保ったまま互いに接近するもので、平面接近と呼ぶ(図 10 を見よ)。もう 1 つは、反応過程における分子形の

変化を考慮し、各ラジカルの水素に働く歪曲力が零になるように決めたもので、変形接近と呼ぶ(図 12 を見よ)。*

図 10 に、平面接近の場合に計算された炭素に働く力 F_C と、その解析を示した。炭素-炭素間の EC 力 (EC (C-C) force) のみが引力的であり、その他の成分は全て反発的である(図中、EC (Same CH_3) force は同じメチル基内にある 3 つの C-H 結合による EC 力を、EC (Different CH_3) force は相手側のメチル基の 3 つの水素と注目している炭素の間の EC 力を表す)。その結果、 F_C は全過程を通じて反発的であり**、平面接近に限定したとき、反応は自発的には進行しない。このことは、平面接近のときにも、C-C 領域への電子雲先行は起っているが (EC (C-C) 力に見られる)、不十分であり、他の反発的因子を凌ぐには至っていないことを意味している。また、この事は、右図のように、平面型に固定されたラジカルが、反応せず、100% ラジカル解離しているという実験事実²²⁾とも、よく対応している。図 11 には、この系の相互作用による電子密度の変化を示した。図は左側のメチルラジカルに対応す

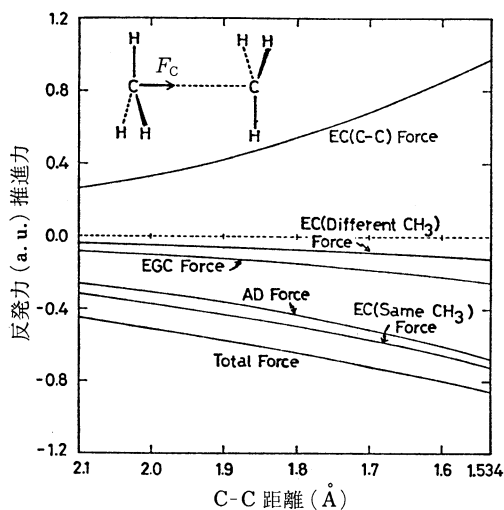
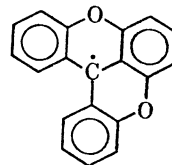


図 10. 平面接近の場合の炭素に働く力 F_C とその解析 (成分の説明は本文を見よ)
[Nakatujji, H., Kuwata, T., Yoshida, A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6899 (1973)].

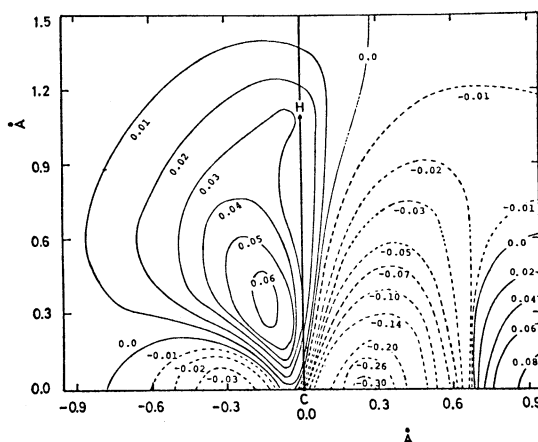


図 11. 平面接近した 2 つのメチルラジカルが 1.9 Å の距離にある時、相互作用により誘起された電子雲の変化 (図は、左側のメチルラジカルに対応し、HCC 面での断面を与えてある)
[Nakatujji, H., Kuwata, T., Yoshida, A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6900 (1973)].

* 計算は拡散ヘルツベルグ法により、力の計算のさい基底になるスレーター軌道の exponent を、エタンの構造で力が消えるように最適化した。

** 炭素に働く力の総和を図中、Total Force で示した。

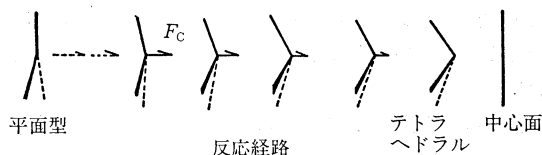


図 12. 変形接近過程 (もう1つのメチルラジカルは、中心面についての鏡像を 180° C-C に関して回転した位置にある (互いにスタガード型))

[Nakatsuji, H., Kuwata, T., Yoshida, A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6901 (1973)].

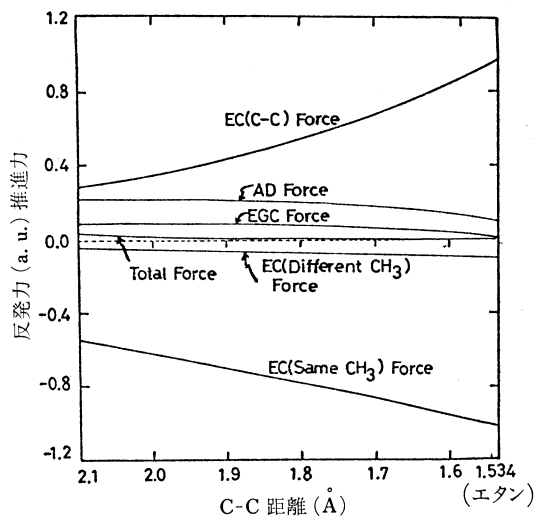


図 13. 変形接近過程における炭素に働く反応推進力 F_C (図 12 参照) と、その解析

[Nakatsuji, H., Kuwata, T., Yoshida, A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6901 (1973)].

る。C-C の中心 0.95 \AA 近傍に見られる電子雲の増加は、電子雲先行で、引力的な EC (C-C) force の起源である。図中のもう1つ重要な点は、C-H 軸の後方に電子雲の増加が見られることであり、これは、各ラジカルの水素原子を、互いに外側に引っばる EC 力を誘起する。注意すべきことは、電子雲のこの挙動も、電子雲先行の一形態であるということである。なぜなら、反応座標は、各ラジカルのような変形も含んでいるからである。そこで、次に、この効果も考慮に入れて、変形接近を考える。

図 12 は、得られた変形接近過程を図示したものであり、メチルラジカルは連続的に傘を閉じながら、互いに接近する。図 13 は、この過程における炭素に働く反応推進力 F_C と、その解析を示している。この過程では、EC

(C-C) 力のみならず、AD 力、EGC 力も引力的になり、その結果 F_C は全過程を通じて引力的で、反応は自発的に進行する。図 10 と図 13 を比較すると、反応分子の構造の変化の効果は、AD 力に最も大きく表われていることがわかる*。3. の分子構造の結果 (特に CH_3^- に対する図 3 と図 4) から、分子を曲げると、中心原子上に原子双極子が生じることを知ったが、図 13 における AD 力は、まさにこのことによっており、原子領域における電子雲先行の効果である。この電子雲先行の注目すべき特徴は、それが反応分子の構造の変化によってもたらされたという点である。この反応の場合、C-C 領域に十分な電子雲先行が起るためには、この補助的な電子雲先行の機構は非常に重要であり、しかもそれは、図 11 に示した C-H 領域の電子雲先行によって起る。すなわち、この反応では三種類の電子雲先行 (炭素上に EC 力を誘起するもの、水素を歪曲する EC 力を誘起するもの、および、その結果、炭素上に AD 力を誘起するもの) が起り、これら三つの電子雲先行は、互いに協力的に、反応を推進する。

図 13 において、EC (C-C) 力の曲線と AD 力の曲線を外挿すると、 2.1 \AA よりも長い距離で互いに交叉する。この事は、この反応の初期では、分子形の変形による AD 力の方が、より単純な EC (C-C) 力よりも重要である可能性を示唆している。このことは、先の $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ の反応の初期に AD 力のほうが重要であったことと類似性があるが、機構的には全く異なっている。この可能性は非常に興味深いところであるが、これを確かめるためには、もっと正確な波動関数を使うことが必要と思われる。

おわりに 以上、本稿では、ヘルマン-ファイマン定理をもとにして、核座標の変化を伴う過程における電子雲の挙動を考察し、電子雲先行、電子雲追従という2つの挙動が、変位過程の種類にかかわらず、一般的に起らねばならないことを示し、その役割を説明した。2. にのべた指導原理は、これをまとめたものである。分子構造、化学反応の例にも見られたように、これらの電子雲の挙動は非常に重要であり、核変位過程を理解し予測する上で、1つの重要な手掛りを与えてくれる。

* EC (C-C) 力の曲線自身は、平面接近の場合も、変形接近の場合も、ほとんど同じである。

文 献

- 1) Hellmann, H.: "Einführung in die Quantenchemie" Deuticke, Vienna (1937), p. 285.
- 2) Feynman, R. P.: *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- 3) Hirschfelder, J. O., Elliason, M. A.: *J. Chem. Phys.* **47**, 1164 (1967).
- 4) Nakatsuji, H., Koga, T.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6000 (1974).
- 5) Deb, B. M.: *Rev. Mod. Phys.* **45**, 22 (1973).
- 6) 中辻 博: 化学 **28**, 17, 108 (1973).
- 7) 北浦和夫・西本吉助: 化学 **29**, 399 (1974).
- 8) a) Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 345, 354 (1973).
 b) Nakatsuji, H.: *ibid.* **95**, 2084 (1973).
 c) Nakatsuji, H., Kuwata, T., Yoshida, A.: *ibid.* **95**, 6894 (1973).
 d) Koga, T., Nakatsuji, H.: *Theoret. Chim. Acta*, **41**, 119 (1976).
- 9) Nakatsuji, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 24, 30 (1974).
- 10) 水島三一郎・島内武彦: "赤外線吸収とラマン効果" 共立全書 (1958).
- 11) 例えば, Fukui, K.: "Theory of Orientation and Stereoselection" Springer-Verlag, Heidelberg (1970).
- 12) Parr, R. G.: *J. Chem. Phys.* **40**, 3726 (1964); Kim, H. J., Parr, R. G.: *ibid.* **41**, 2892 (1964).
- 13) Bugg, C., Desiderato, R., Sass, R. L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3157 (1964).
- 14) Walsh, A. D.: *J. Chem. Soc.* 2260, 2266, 2288, 2296, 2301, 2306, 2321 (1953).
- 15) Kaldor, U.: *J. Chem. Phys.* **46**, 1981 (1967).
- 16) Rothenberg, S.: *ibid.* **51**, 3389 (1969); *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 68 (1971).
- 17) Newton, M. D., Switkes, E., Lipscomb, W. N.: *J. Chem. Phys.* **53**, 2645 (1970).
- 18) a) Edmiston, C., Ruedenberg, K.: *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
 b) Magnasco, V., Perico, A.: *J. Chem. Phys.* **47**, 971 (1967).
 c) von Niessen, W.: *ibid.* **56**, 4290 (1972).
- 19) Chang, S. Y., Davidson, E. R., Vincow, G.: *J. Chem. Phys.* **52**, 5596 (1970).
- 20) Bader, R.F.W., Chandra, A. K.: *Can. J. Chem.* **46**, 953 (1968).
- 21) Das, G., Wahl, A. C.: *J. Chem. Phys.* **44**, 87 (1966).
- 22) Neunhoeffer, O., Haasse, H.: *Chem. Ber.* **91**, 1801 (1958).

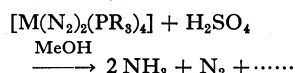
話題を拾う

窒素分子の固定(アンモニアへの還元)

ある種の微生物は空気中の窒素を固定して、生体系に取り込む重要な働きをしている。この窒素固定には nitrogenase と呼ばれる酵素が関与しており、nitrogenase はモリブデンなどの金属元素を含んでいることが知られている。

これまで、微生物による窒素固定の機構を調べるためのモデルとして窒素分子の結合した金属化合物が数多く合成されてきた。その中に極く少数ではあるが金属に結合している窒素分子がヒドラジンやアンモニアに還元されるものがある。Shilov ら^{1,2)}の合成した $[(C_5H_5)_2Ti]_2N_2$ や $[(C_5H_5)_2TiR]_2N_2$ もその例である。また van Tamelen ら³⁾はモリブデンに分子状窒素が結合した $[Mo(N_2)_2-(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ とフェレドキ

シンのモデル化合物である $[Fe_4S_4-(SEt)_4]^{3-}$ との反応により低収率ではあるがアンモニアができたと報告している。この反応系は微生物中での窒素固定系と類似していると考えられており、注目されている。最近 Chatt ら⁴⁾は窒素分子を含んだモリブデンやタングステンの化合物 $[M-(N_2)_2(PR_3)_4]$ ($M=Mo, W$; $R=$ アルキル基, アリル基)を合成し、この化合物と硫酸とをプロトン性溶媒のメタノール中で反応させた。その結果窒素分子が還元されてアンモニアができることを見いだした。反応式は次のようである。



アンモニアの収率は *cis*- $[W(N_2)_2-$

$(PMe_2Ph)_4]$ の場合最も高く 90% にも達する。また、この反応はプロトン性溶媒中で行なわれており、nitrogenase の窒素固定機構を解明するための手がかりになるのではないかと思われる。

1) Shilov, A. E., Shilova, A. K., Kvashina, E. F., Vorontsova, T. A.: *Chem. Commun.* 1590 (1972).

2) Borodko, Y. G., Ivleva, N. I., Kachapina, L. M., Salienko, S. I., Shilova, A. K., Shilov, A. E.: *Chem. Commun.* 1178 (1972).

3) van Tamelen, E. E., Gladysz, J. A., Boulet, C. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3020 (1974).

4) Chatt, J., Pearman, A. J., Richards, R. L.: *Nature* **253**, 41 (1975). [森 和亮]