

目 次

新しい化学への発展を願って	鎌 田 仁	1
まえがき	広 田 穰	iii

1 総 論

米澤 貞次郎 1

1 はじめに	2	3.3 全電子エネルギー, または全エネルギーとその変化量	11
2 分子軌道法の進歩	2	4 まとめと今後の課題	12
3 化学反応性の理論とその進歩	9	文 献	13
3.1 分子軌道の対称性	9		
3.2 分子軌道から求められる電子分布	10		

2 有機反応性の理論

福井 謙一, 藤本 博 15

1 化学反応と分子軌道	16	5 化学反応と化学結合	28
2 分子内反応	17	6 化学反応系の計算	29
3 分子間相互作用	19	文 献	33
4 分割手法	24		

3 脂肪族不飽和化合物の構造と反応性

笛野 高之 35

1 はじめに	36	3.3 オレフィンへの CH_3^+ 付加	46
2 分子間相互作用エネルギー	36	3.3.1 ビニルエーテル	46
2.1 振動展開近似	36	3.3.2 プロペニルエーテル	47
2.2 基底状態における各種相互作用エネルギー	38	4 付加環化反応	47
2.3 励起状態における相互作用	40	4.1 オレフィンへのカルベン付加	47
3 イオンの付加反応	42	4.1.1 π 接近と σ 接近	47
3.1 オレフィンへの H^+ 付加	42	4.1.2 <i>syn</i> 選択性	49
3.1.1 ブテン	42	4.2 オレフィンへのカルボニル化合物の付加環化	50
3.1.2 ビニルエーテル	43	4.2.1 立体特異性	50
3.1.3 β 置換ビニルエーテル	44	4.2.2 配向性 (regiospecificity)	52
3.2 ジェンへの H^+ 付加	45	4.3 Diels-Alder 反応における <i>endo</i> 選択性	52
3.2.1 ジエノールエーテルの配座異性体	45	5 おわりに	54
3.2.2 ジエノールエーテルの幾何異性体	46	文 献	54

8 光化学, 励起状態の反応性	西本 吉助, 榎藤 恭彦, 神田 慶也, 手塚 敬裕, 小林 孝嘉, 山口 兆...227
1 励起状態のエネルギー——励起一重 項状態と三重項状態	228
1.1 一重項, 三重項とは何か	228
1.2 一重項状態と三重項状態の特性	231
1.3 励起エネルギーの計算	232
2 励起状態の寿命とエネルギーの移動	238
2.1 気相ベンゼンのけい光	239
2.2 りん光過程	242
2.3 エネルギーの移動	245
2.4 理論的なことから	249
3 励起状態の反応性	251
3.1 分子軌道の対称性と反応性の理論に 関連して	252
3.1.1 光反応はイオン反応かラジカル 反応か	252
3.1.2 立体特異的光反応と Woodward- Hoffmann 則	254
3.1.3 立体特異反応に対するその他の 理論	257
3.1.4 分子軌道の対称性は反応の全過 程を通して保存されるか	259
3.1.5 励起緩和された非平面の状態	265
3.2 有機光化学における 2, 3 の問題点	267
3.2.1 反応性指数と光反応性	267
3.2.2 反応の励起状態依存性	270
4 環状不飽和ケトンの励起状態と反応 性	272
4.1 不飽和ケトン類の n, π^* 励起に由来 する反応現象にみられる矛盾点	272
4.2 n, π^* および π, π^* 三重項状態と反 応性の関連	274
4.3 n, π^* および π, π^* 型反応種に関す る 2, 3 の考察	278
4.4 ケトン類の反応活性種の表示法	279
4.5 反応例についての考察	280
4.5.1 ルミ型転位	281
4.5.2 置換基の 1, 2 移動を伴う分子 内転位反応	282
5 Diels-Alder 反応における CT 相互 作用	283
5.1 パラ局在化エネルギー	283
5.2 無水マレイン酸とベンゼンおよびそ の誘導体との反応の実験	284
5.3 無水マレイン酸-ベンゼン系の CT 錯体形成と Diels-Alder 反応の分 子軌道論的考察	287
5.4 無水マレイン酸とナフタレンおよび その誘導体との反応	288
5.5 無水マレイン酸とアントラセンおよ びその誘導体との反応	289
5.6 テトラシアノベンゼンを電子受容体 とする CT 錯体の励起状態	290
5.7 おわりに	292
6 一重項酸素の反応性と反応機構	292
6.1 酸素分子の電子状態	292
6.2 ene 反応	293
6.3 1, 4 付加反応	295
6.4 1, 2 付加反応	295
6.5 協奏的, イオンのおよびラジカル的 反応機構の電子論	299
文 献	303
分子軌道法解説——波動関数の意味	細矢 治夫...313
1 分子軌道法とは	313
2 分子軌道法と原子価結合法	316
3 分子軌道を得るための準備	317
4 Hückel 分子軌道	319
5 群論の応用	322
6 波動関数の意味	323
7 波動関数の 2 乗	324
8 双極子モーメント	326
9 波動関数とエネルギーの関係	328
(付 1) 諸単位の換算	330
(付 2) STO と GTO	330
文 献	332
ABSTRACTS	333

4 不飽和環状化合物の特異的性質と反応	中島 威, 岩村 秀, 米田 茂夫	55
1 不飽和環状炭化水素の特異的性質		
—結合のひずみ		56
1.1 はじめに		56
1.2 不飽和炭化水素における結合交替の一般理論		58
1.3 非交互炭化水素およびアヌレンにおける結合のひずみ		60
1.4 非交互炭化水素のジアニオンとフルベン類のラジカルにおける結合のひずみ		64
1.5 最低励起状態における結合のひずみ		66
1.6 非交互炭化水素の分子磁化率の異常性		67
2 (CH) ₈ の原子価異性		68
2.1 シクロオクタテトラエンの結合移動		69
2.2 主な(CH) ₈ の生成熱とひずみのエネ		
	ルギー	71
	2.3 セミブルバレンの Cope 転位	72
	2.4 トリシクロ[3.3.0.0 ^{2,6}]オクタ-3,7-ジエンからセミブルバレンへの転位	74
	2.5 シクロオクタテトラエンからセミブルバレンへの転位	76
	2.6 <i>syn</i> -トリシクロ[4.2.0.0 ^{2,5}]オクタ-3,7-ジエンの分子軌道と Cope 転位	77
	2.7 バレレンからセミブルバレンへの光化学転位	78
3 不飽和環状炭化水素の原子価異性		79
3.1 原子価異性体間の相互交換		79
3.2 環状不飽和炭化水素の安定性		82
3.3 残された問題		85
文 献		86
5 芳香族と複素芳香族化合物の反応性	中島 威, 飛田 満彦, 井本 英二, 大辻 吉男, 金子 主税	89
1 非ベンゼン系芳香族炭化水素の反応性と芳香族性		90
1.1 芳香族性とは何か		90
1.2 非ベンゼン系芳香族炭化水素の化学反応性		91
2 芳香族化合物の反応性		96
2.1 置換反応		96
2.1.1 反応系のモデル		96
2.1.2 トリフェニルメチル化反応—トリチル化		100
2.1.3 ヒドロキノンエーテル類の求電子反応		101
2.1.4 縮合多環化合物の発がん活性		102
2.2 Hammett 関係則と分子軌道		104
2.3 キノン類の反応		106
2.4 転位反応		109
2.4.1 アゾ-ヒドラゾン転位		110
2.4.2 Wallach 転位		113
2.4.3 ベンジジン転位		116
3 複素芳香族化合物の反応性		120
3.1 反応性と反応性指数		120
3.1.1 反応性指数の選択		121
3.1.2 反応種の変化		121
3.1.3 反応機構の多様性		122
3.1.4 反応性の系統化		123
3.2 互変異性平衡		124
3.3 非共有電子対効果		125
3.3.1 ヘタリンの化学		125
3.3.2 非共有電子対効果		127
4 複素芳香環の光化学反応		131
4.1 分子軌道法によるとり扱いの理論		131
4.2 アザ芳香族 N-オキシド類の光化学反応		133
4.3 窒素芳香族六員環化合物の光化学反応		137
4.4 複素芳香五員環化合物の光化学反応		142
文 献		146

6 飽和化合物の反応	加藤 博史, 吉田 善一, 小林 常利...151
1 飽和化合物の反応性.....152	2.3.1 シクロプロパンの異性化反応167
1.1 飽和化合物の分子軌道的取り扱い法 ...152	2.3.2 シクロプロパンのラジカルカチオン168
1.1.1 σ 系の Hückel 法.....152	2.3.3 シクロプロパンのプロトン化168
1.1.2 拡張 Hückel 法.....153	2.3.4 シクロプロパンの水素添加, ハロゲン化169
1.1.3 CNDO/2 法.....153	2.3.5 シクロプロパンのプロトン脱離 ...170
1.2 飽和化合物の反応性155	2.3.6 シクロプロピルカチオンの開環転位171
1.2.1 飽和炭化水素の水素の反応性155	2.3.7 シクロプロピルラジカルの開環反応171
1.2.2 飽和炭化水素の C-C 結合の切断...157	2.3.8 シクロプロピルメチルカチオンなど171
1.2.3 メタンの求電子的, 求核的反応の中間体159	2.3.9 ビシクロブタン172
1.3 ハロゲン化メタンの S_N2 反応160	2.3.10 その他のポリシクロアルカン173
2 飽和三員環化合物の反応性163	文 献.....173
2.1 シクロプロパンの構造163	
2.2 シクロプロパンの生成166	
2.3 シクロプロパンおよび関連化合物の反応167	
7 反応中間体の構造	細矢 治夫, 永瀬 茂, 川村 尚, 森島 績, 小西 英之...177
1 はじめに178	4.1 ニトロキシドラジカルの構造195
2 カルベンとニトレンの構造と反応性 ...178	4.2 ニトロキシドラジカルの構造と電子スピン密度197
2.1 分子の構造と電子状態179	4.3 ニトロキシドラジカルの電子状態199
2.2 軌道間相互作用による一重項状態の安定化182	4.4 おわりに202
2.3 電子密度分布184	5 ベンザイン202
2.4 スピン状態の相違と分子間相互作用 ...184	5.1 ベンザインの特徴202
2.5 おわりに186	5.2 分子軌道法による計算結果の比較203
3 アルキルラジカルの平面, 非平面性...186	5.3 オレフィンとの環化反応の経路208
3.1 Walsh 則.....186	6 カルボキシル基への陽子付加209
3.2 メチルラジカル187	6.1 カルボニル付加の実験的検証209
3.3 ハロゲン化メチルラジカル189	6.2 陽子付加物の基底状態211
3.4 脂環式アルキルラジカル190	6.3 陽子付加物の励起状態214
3.5 XYZCH の核スピン結合定数 J_{13CH} と XYZC \cdot の a_{13C} の関係191	7 Meisenheimer 錯体216
3.6 2-ノルボルニル型ラジカル192	7.1 実験からわかったこと216
3.7 シリルラジカル193	7.2 安定化エネルギー217
3.8 今後の課題193	7.3 励起エネルギー221
4 安定なニトロキシドラジカル194	文 献.....222