

交互複素環式化合物の量子化学的計算

交互複素環式化合物に対する Dewar の非結合性分子軌道法の適合性

安 田 伍 朗

A molecular orbital calculation of alternant heterocyclic compounds.

Gorou YASUDA

As it is well known that NBMO's of the odd alternant hydrocarbons show a special feature, the localization energies (L_r) of these compounds can be calculated by means of a simple NBMO.

The L_r 's of alternant heterocyclic compounds by NBMO are compared with these by LCAO·MO. The good correlation between these two energies is observed except at the neighboring positions of a hetero atom.

1. 概 要

最近、電子計算機が普及されるに及んで、有機化学および生化学の分野で分子軌道法が適用されるようになり、その成果も上っている。しかし有機化学者や生化学者が分子軌道法を使用する場合、計算ができるだけ簡単で、結果が敏速に得られることが望ましい、さいわいある化合物群について、簡単な数値計算がおこなわれる。炭化水素を分類して交互炭化水素（分子中の炭素に一つ置きに星印を付けることができるもの）と非交互炭化水素（どの炭素原子から始めても一つ置きの炭素に星印を付けることができない）に区別すると交互炭化水素に共通な特徴が分子軌道のエネルギーや波道函数について見いだされる。この特徴を利用して特定の分子軌道（NBMO）の波動函数が永年方程式を解かず決定される。これは単に電子密度の分布のみならず、反応性指数としての局在化エネルギーを求めるに役立つ。こうして得られた値と LCAO·MO 法から得られた値との間にはきわめて良い相関関係がなりたつ。そこでこの交互炭化水素中の炭素が炭素以外の異節原子でおきかわった場合について、Dewar はあるパラメーターを代入して NBMO 法を修正した、複素環式の交互炭化水素に関する NBMO 法を提出した。本報では Dewar による NBMO 法の値は単純 LCAO·MO 法より永年方程式を解いた反応性指数とどんな関係にあるかまたこの近似法がどこまで有効であるか、その適合性について検討し

た。まず単純 LCAO·MO 法よりパラメーターを経験的に定めて異節原子の入った交互複素環式化合物の永年方程式をたて、それより局在化エネルギー (L_r) Superdelocalizability (S_r) フロンティア電子密度 (f_r) 等反応性に関する指数を求め、他方 Dewar の NBMO 法による反応性指数を求めて、比較検討した。この場合、ある一つの化合物内での反応性に関する問題と数多くの化合物間における反応性に関する問題とが考えられるが、本報においては一つの化合物内における反応性の順位について論じた。結論として異節原子の隣接位置を除いては二つの近似法が極めて良い相関を示した。原子数の少ない分子においては異節原子が全体の密度に影響するが原子数の多い分子においては近接位置に大きく影響するのみで、他はあまり変動がない、これは分子が大きくなれば当然予想されることである。異節原子が隣接位置に影響する程度に規則性があるかどうかは今後の問題であるが Dewar による NBMO 法は異節原子の隣接位置を除いて充分適用できることがわかる。

2. 緒 言

物理学が数学をもちいて、みごとな理論体系が築きあげられたように化学も物理学、数学をもちいて、定性的に考えられていた概念を定量的に考えようとする試みがなされるようになった。特に量子化学においては Schrödinger の方程式によって分子のエネルギーやその電子状態を論ずることができるようになった。ところが

Schrödinger の方程式を正確に解くことができるのは水素分子までで電子の数が増加すると Schrödinger の方程式を簡単に解くことはできない。そこでいろいろの近似法が提出された。これらの近似法はかすかすの仮定にもかかわらず、実験事実をよく説明することができた。これは正しい値を決めるより、有効値を与えて有意義な近似法を考えた点にある。すなわち有効値を経験的に定めてきたわけである。従来量子力学ないし量子化学の化学に対する正確な適用は、化学の多様性、高次元の複雑性からすれば、しごく困難な、ほとんど不可能なことであった。ところが近年、電子計算機の性能と近似法の向上とがあいまって、その適用を容易にする大きな原動力となった。更に経験的要素を理論的予見で置き換え、近似法の理論的向上の裏付けとなった。本報では現在提出されている近似法のうち最も簡単な NBMO 法に注目した。この方法が適用できる交互炭化水素のうちには生化学であつかう発ガン性物質、制ガン性物質、植物ホルモン等重要なものが含まれており、また交互炭化水素の炭素が異節原子で置きかわった交互複素環式化合物のなかにも化学および生化学の分野で重要な物質がある。そこで異節原子の影響を考慮した NBMO 法と単純 LCAO・MO 法との相関関係について考察した。この方法は、簡単な計算でおこなわれうる。NBMO 法の特別な性質については証明がなされてある。

3. 理論と計算

3.1 永年方程式

分子中の一電子の運動を表わす波動函数(分子軌道)を与える一電子波動方程式は、分子軌道のエネルギーを E とすると

$$H\varphi = E\varphi \quad (1)$$

となる。

この一電子波動方程式の解を求めることは、原子の場合には、ある程度行われているが、分子のような多中心の問題では不可能といって良い。そこでこのような場合の固有函数を、わかっている孤立原子状態の知識をもとにして組み立てようとする試みがなされた。これが LCAO・MO 法と呼ばれるもので原子軌道の一次結合で分子軌道を作る方法である。すなわち LCAO・MO 法で採用される波動函数は、電子状態が各原子の近傍では原子に属しているときと似かよっていると考えると、その状態をつなぎ合わせて分子全体に広がっている電子の状態を表わそうとするものである。LCAO・MO 法では波動函数を次のように表わす。

$$\varphi_i = \sum_{i=1}^n C_i \chi_i \quad (2)$$

この時には次の永年方程式を解かなければならない

$$\begin{vmatrix} H_{11}-S_{11}E, H_{12}-S_{12}E, \dots, H_{1n-1}-S_{1n-1}E, H_{1n}-S_{1n}E \\ H_{21}-S_{21}E, H_{22}-S_{22}E, \\ H_{31}-S_{31}E, H_{32}-S_{32}E, \\ H_{n1}-S_{n1}E, H_{n2}-S_{n2}E, \dots, H_{nn}-S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} H_{ij} &= \int \chi_i H \chi_j d\tau \\ S_{ij} &= \int \chi_i \chi_j d\tau \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

3.2 単純 LCAO・MO 法 (Hückel・MO 法)

MO 法のなかでも単純 LCAO・MO 法から LCAO・MO・SCF 法と呼ばれる近似をすすめる方法までいろいろの方法があるが単純 LCAO・MO 法はそのなかでいちばん簡単な方法である。

ここでベンゼンの場合を例として考えてみる。 χ_i は規格化されているから

$$S_{ii} = 1 \quad (5)$$

また重なり積分 S_{ij} は、この程度の近似では 1 に対して無視することができる。

$$S_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \quad (6)$$

H_{ii} は内容的には、そのうちのクーロン積分が大きな意味を持っている。この為簡単に H_{ii} 全体をクーロン積分と呼び、 α_i で表わす。今の場合いれずも等しい値 α を持つであろう。したがって

$$H_{ii} = \alpha_i = \alpha \quad (7)$$

同様に H_{ij} は全体として共鳴積分と呼び β_{ij} で表わす。隣どうしの原子についての β_{ij} のみを β とし、他は無視して 0 とみなすことができる。

$$\left. \begin{aligned} H_{12} = H_{21} = \dots = H_{61} = \beta \\ H_{13} = H_{31} = \dots = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ここで (5) ~ (8) の関係式を、永年方程式 (3) に代入して各項を β で割り

$$x = \alpha - E/\beta \quad (9)$$

このように置くと、永年方程式 (3) は次のごとくなる。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

この永年方程式を解いて x_i の値を求めれば、エネルギーは $E_i = \alpha - x_i\beta$ と表わされる。 α, β はベンゼン分子についてのクーロン積分、共鳴積分とすれば簡単で便利である。

3.3 異節原子

一般に有機化合物に置換基がついたり、あるいは共役系の中に炭素以外の原子(N, O, S, など)が入ってくることもある。これらを異節原子 X という。共役系が異節原子, X を含むとき、そのクーロン積分 α_x は当然 α と異なるが異節原子の近くに存在する炭素原子 (これを順に $c'c''c''' \dots$ とする) のクーロン積分 $\alpha_{c'} \alpha_{c''} \alpha_{c'''} \dots$ も α と若干違ってくるだろう。同様に交換積分 $\beta_{c'c''} \dots$ も β と一致しないが、その差は比較的小さいと考えられるので $\beta_{c'c''} \dots$ を β に等しいとし、また $\beta_{cx} = \beta_{cx}$ とする。すると次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_x &= \alpha + \delta_x \beta \\ \alpha_{c'} &= \alpha + \delta_{c'} \beta \\ \alpha_{c''} &= \alpha + \delta_{c''} \beta \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \beta_{cx} &= \rho_{cx} \beta \end{aligned} \right\} \text{--- (11)}$$

すなわち α_x は異節原子のクーロン積分であり、 $\alpha_{c'}$ は異節原子に隣接する炭素原子のクーロン積分である。 β_{cx} は異節原子とそれに隣接する炭素原子のクーロン積分である。 β_{cx} は異節原子とそれに隣接する炭素原子間の共鳴積分である。普通 $\delta_{c'} = \delta_{c''} = \dots = 0$ とするか、 $\delta_{c'}$ にだけ適当な値を与える。Coulson と Longuet-Higgins は $\delta_{c'}/\delta_x = 1/8$ の値を採用した。Dewar は $\alpha_{c^n} = \alpha + \delta^n \beta$ (c^n は $n=1,2,3, \dots$, に応じて $c'c''c''' \dots c^n$ を意味する) で表わし、 δ を $1/8$ 程度の定数と仮定したが、一般にはパラメーターを決定すべき基準がないのでその値は研究者によってかなり相違している。このように計算を基として効果的な結果を導びくためには、各種の積分値に正しい値を与えるよりも、むしろ有効値を与える方が適切である。これは複雑な立体障害, 溶媒効果, 誘起効果, メソメリー効果等を考慮した完全式が立てられぬことによるが、実際、半経験的な MO 法が多くの仮定の上に立ちながらかなりの成功を収めた理由は、上に述べた有効値を経験的に定めたところにあるといえる。各種のパラメーターを決定するため、電気陰性度・イオン化ポテンシャル、双極子モーメント・結合距離・結合エネルギー・共鳴エネルギー・反応性・繰返しの方法等が考えられている。以下実際に使われているパラメーターを表 I に示した。

表 I 異節原子に対するパラメーター

X	δ_x	$\delta_{c'}$	ρ_{cx}
$N \begin{cases} -\dot{N} \\ -\dot{N} \\ \end{cases}$	0.3~1	0~0.1	0.1~0.2
$O - \ddot{O} -$	1~2	0~0.2	0.2~1.2
$O - \ddot{O} -$	2~3.2	0~0.3	0.6~1.4

図 I 窒素原子の結合様式



異節原子に対するパラメーターの表で注意すべきことは、異節原子の結合様式に応じて種々の値を与えていることである。たとえば窒素原子の場合、ピリジン型とピロール型とがあるが、前者では π 電子が窒素に集り、後者では共鳴効果によって π 電子が窒素から環に移動する結果、窒素原子の電気陰性度は後者の方が大きくなると考えられるから、ピロール型の窒素に対する δ_N の値をピリジン型より大きくとるのである。このようにすると双極子モーメントの説明にもよい結果が得られる。一般に各種パラメーターを定めるための実測値としては、双極子モーメントが最も適当と考えられる。しかしこの効果は異節原子がいかなる分子中に存在するかによって程度を異にするであろうから、普遍的に通用するパラメーター値を決定することは原理的に不可能といえる。要するに異節原子に関する種々のパラメーターをいかに定めるかは、複素環式化合物などを扱う上に極めて重要である。しかし現在これに対して完全な解答は与えられていない。それゆえ現状において理論の確実性を主張しようとするならば、パラメーターを比較的妥当と思われる範囲内で変化させても定性的な結論が変わらないことを確認しなければならない。パラメーター値の合理的な決定は MO 法の信頼性を高めるために今後最も望まれるところである。半経験的な MO 法では種々の積分値を直観的あるいは経験的に定めるから、その結果が矛盾を含まぬか否かは検討を要する。交互炭化水素においては炭素原子のクーロン積分 α_c をすべて等しいと見なすが、その結果 π 電子密度の均一性が導びかれるので、この間の事情は自己無撞着であるといえる。同様に交換積分 β_{cc} も等しいと仮定するが、一般に π 結合次数は均一にならないから炭素-炭素距離も結合によって異なるはずであり、ここには仮定が存在する。次に、通常すべての交互炭化水素について β_{cc} が共通でベンゼンの値に等しいと考えるが、共鳴エネルギーから逆算した β_{cc} が比較的一定した値を示し、かつそれはベンゼンの交換積分の値に近いから、この点に関する矛盾は少ないと考えられる。これに反し分子の如何を問わず α_c を一定と仮定することは誤りである。ただし α_c は同一の分子内で一定でありさえすれば良いのであって、分子の種類により異なる値を有すると考えても、多くの場合支障をきたさない。ここで異節原子：窒素を含んだピリジンの場合について

考えてみる. $\delta_N=1$, $\delta_C=0.1$, $\rho_{eN}=1.2$, とすれば永年方程式は次のごとくなる.

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1.2 & 0 & 0 & 0 & 1.2 \\ 1.2 & x+0.1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1.2 & 0 & 0 & 1 & x & \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

これで永年方程式が一般の複素環式化合物について立てられるわけである. 次にこれらの永年方程式を解いて, 係数が決まると種々の反応性に関する指数が求められる. ここでそれらのうち全電子密度・結合次数・全結合次数・自己分極率・自由原子価・局在化エネルギー・Superdelocalizability・フロンティア電子密度について述べる.

3.4 反応性に関する指数

全電子密度 q_r , 結合次数 P_{rs} は次のように定義される.

$$q_r = 2 \sum_i^{occ} C_{ir}^2 \quad (13)$$

$$P_{rs} = 2 \sum_i^{occ} C_{ir} C_{is} \quad (14)$$

全電子密度とは原子の位置に電子が見いだされる確率, 結合次数とは結合間に電子の見いだされる確率である. すなわち結合次数とは π 電子系についていうならば, この結合次数が大きいことはその結合次数が二重結合に近いことを示す. この指数は, 隣接原子を結びつけている力, すなわち結合を通じての π 電子の相互作用の尺度であるから, この次数は単結合では 0 で純粹の二重結合では 1 である. 結合が一般にこれらの極限の中間の性格をもっている共役分子では, 結合次数は種々の分数の値をとる. 全結合次数 $1/P_{rs}$ とは, 結合次数 P_{rs} に, σ 電子による結合次数 1 を加えた値である.

$$1/P_{rs} = 1 + P_{rs} \quad (15)$$

反応性を支配する因子は大きく静的効果に起因するものと動的効果に起因するものに分けられる. 静的効果に起因するものとして電子密度が考えられる. したがって共役化合物では電子密度が大きいところには親電子的試薬, 小さいところには求核的試薬が反応しやすくなる. ここで静的効果が分子内の位置によってあまり変わらない場合には動的効果の方がきいてくる. これは自己分極率 π_{rr} によって表わされる. すなわち電子密度が場所によって変わらないときには親電子, 求核的試薬ともに自己分極率 π_{rr} の大きい位置に攻撃する. いま親電子的試薬 X^+ が共役化合物を攻撃する場合を考える. 試

薬が近づくにつれて r の位置の原子は試薬の影響により共役化合物のなかの π 電子をひきつける, すなわち r 位置の原子のクーロン積分は試薬が接近する前の α_r から $\alpha_r + \delta\alpha_r$ ($\delta\alpha_r \ll 0$) に変化したことになる. そこで Coulson や Longuet-Higgins は $|\delta\alpha_r|$ が小さいとして, この変化による全 π 電子エネルギー E の変化 δE を摂動論を用いて求めた.

$$\delta E = q_r \delta\alpha_r + \frac{1}{2} \pi_{rr} (\delta\alpha_r)^2 + \dots \quad (16)$$

ここで q_r は全 π 電子密度で, π_{rr} は自己分極率を表わす. これはクーロン積分 α_r の変化による全 π 電子密度 q_r の増減の割合を表わす値である.

$$\pi_{rr} = \partial q_r / \partial \alpha_r \quad (17)$$

親電子反応においては $\delta\alpha_n$ は負であるから (16) 式の第 1 項の q_r が大きい程 δE が負になることがわかる. すなわち親電子的反応は q_r の値が大きいところに起りやすい事が決論される. 求核的試薬が近づくときにはクーロン積分の変化 $\delta\alpha_r$ は正となり (16) において親電子反応のときと全く逆の過程によって q_r が小さいところに求核反応が起りやすいことになる. ただし交互炭化水素の各炭素位置の全 π 電子密度 q_r は単純 LCAO・MO 法においてはすべて 1 となるため δE の大小は第 2 項によって決まる. $(\delta\alpha_r)^2$ は, 親電子・求核反応のいずれを問わず正であり, π_{rr} は負であることが一般に示されてあるので $|\pi_{rr}|$ が大きい位置に親電子・求核反応がともに起りやすい. この方法を, 反応の過程を追跡する立場からみれば, 試薬と被反応分子が反応初期において, 静電的な相互作用を及ぼしている段階のエネルギーで反応の起りやすさをみようとするものである. ラジカル反応については古典的には Thiele の分原子価の概念がある. この考えに基づいて Coulson は自由原子価という値を定義した.

$$F_r = \sqrt{3 - \sum_s P_{rs}} \quad (18)$$

ここで P_{rs} は π 結合次数であり, \sum_s は r 番目の原子と結合している原子についての和をとることを意味する. この指数は不飽和の割合, すなわち分子内で利用されずに残っている結合能力の尺度となる. この値の問題としている原子の外部からの試薬に対する分極率を決めるのに役立つ, それゆえ F_r の値が大きい位置にラジカル反応が起りやすい.

Wheland は芳香族化合物の置換反応における遷移状態の活性錯合体模型を図のように仮定した.



すなわちベンゼンを例にとれば遷移状態においては炭素原子1は sp^3 混成軌道を作り試薬 X と共有結合で結ばれているとする。したがって活性錯合体において共役する π 電子は1以外の炭素原子の π 軌道中を運動しているとした。この活性錯合体の模型は、親電子反応では試薬 X と共有結合を作るため2個の電子を必要とする。この結合を作るための電子は、 π 電子系から供与されるほかない。したがって局在化法における活性錯合体の模型は図に示すように親電子反応では炭素原子1に2個の π 電子が局在化し他は5個の炭素原子よりなる共役系に存在する。求核反応・ラジカル反応も同じように考えると、それぞれ図に示すような活性錯合体の模型が得られる。そしてこの活性錯合体と原系との全 π 電子エネルギーの差を局在化エネルギーと名付けた。したがって図に示してあるような活性錯合体の全 π 電子エネルギーを E^* とし、原系の全 π 電子エネルギーを E とすると局在化エネルギー L は次のごとく示される。

$$L = E^* - E \quad (19)$$

そしてこの局在化エネルギーの最も小さい位置に反応が起こるとした。なお親電子反応・求核反応・ラジカル反応のそれぞれに対応して、局在化エネルギーは $L^{(E)}$ ・ $L^{(N)}$ ・ $L^{(R)}$ という記号で表わされる。このように1個所の炭素位置での π 電子の局在化を考えるのを原子局在化法といい、この方法によって多くの芳香族化合物の置換反応の解釈が行なわれた。Brown は結合局在化エネルギー・オルト局在化エネルギー・パラ局在化エネルギーを計算し、反応性と比較している。また Dewar は N BMO 法を用いて、摂動論により近似的局在化エネルギーの計算を試みている。要するに局在化法は、反応性の難易を決める活性化エネルギーの大小が遷移状態において π 電子が局在化するのに要するエネルギーによって決められるとするものである。

系に許されたエネルギー準位は、パウリの原理によれば、ある軌道には最大2個の電子しか入ることができず、その上これらの電子は反対のスピンを持っていないければならない。その結果、分子が多数の電子を持つときには、軌道は最もエネルギーの低いものから順次スピンを逆平行にした一対の電子によって占められていく、いくつかの軌道は空いているが、これは分子が励起された時に占められるようになる。このような電子の分子軌道のうちで2つのものが特に重要な意義を持つてくる。それは最高被占軌道と最低空軌道である。分子の最高被占軌道のエネルギー値は符号をかえれば、直にその第1イオン化ポテンシャルの値を与え、その分子の電子供与性の尺度となる。これに対して分子に加えられた電子が入りうるものの最低空軌道のエネルギーはその分子の電子親和力あるいは電子受容体の尺度となる。そしてこれ

らの軌道をフロンティア軌道という。そして共役化合物の置換反応の遷移状態において、特に重要な役割を果たすフロンティア軌道の電子をフロンティア電子と呼ぶ、すなわち分子内で親電子・求核・ラジカル反応の起こる位置は次のようにして定められる。親電子反応の場合は、基底状態における最高被占軌道に属する2個の電子の密度が最も大きい位置に反応が起こる。求核反応の場合は、基底状態における最低空軌道に2個の電子が配置されたとき、その電子密度が最も大きい位置に反応が起こる。ラジカル反応の場合は以上述べた2つの軌道のそれぞれに電子が1個づつ配置されたとき、その2個の電子密度の和が最も大きい位置に反応が起こる。つまりフロンティア電子密度の大きい位置に反応が起こる。

$$\left. \begin{aligned} f_r^{(E)} &= 2 (C_r^{h_0})^2 \\ f_r^{(N)} &= 2 (C_r^{l_0})^2 \\ f_r^{(R)} &= (C_r^{h_0})^2 + (C_r^{l_0})^2 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

遷移状態における π 電子系は原系の共役系と擬 π 軌道との間に起共役が生じている。この遷移状態のエネルギーを摂動論で解くと、縮重がない場合の π 電子の起共役による安定化エネルギーは Superdeocalizability S_r という値にだいたい比例することが見いだされた。すなわち親電子・求核・ラジカル反応に対して次の Superdelocalizability が定義される。

$$\left. \begin{aligned} S_r^{(E)} &= 2 \sum_i^{occ} (C_r^i)^2 / \lambda_i \\ S_r^{(N)} &= 2 \sum_i^{unocc} (C_r^i)^2 / (-\lambda_i) \\ S_r^{(R)} &= \sum_i^{occ} (C_r^i)^2 / \lambda_i + \sum_i^{unocc} (C_r^i)^2 / (-\lambda_i) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

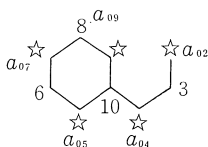
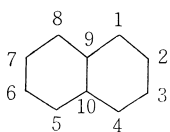
以上述べたことを含めて単純 LCAO・MO 法より得られる反応性指数を表にする。

3.5 交互炭化水素の規則性

交互炭化水素で分子軌道を構成する原子に星印を一つおきにつけることができる。こうして順次ひとつおきに星印をつけて分子のなかの炭素を星のついているものについていないものに分け、前者を星組後者を非星組と名付ける。星組の炭素の数はいつも非星組と等しいかまたは多くなるように星印をつける。こうして星組と非星組に分けたものに番号を新たに1, 2, …, h , 非星組には $h+1, h+2, \dots, n$, を付けることにする。すると交互炭化水素の隣接した炭素間の共鳴積分のみ考慮した単純 LCAO・MO 法の連立方程式は次式で与えられる。

3.7 NBMO の近似計算式

摂動理論を応用して局在化エネルギーの値を近似的に求めて、反応位置を決定することが Longuet, Higgins や Dewar によって試みられた。この方法によれば活性化エネルギー (π 電子) を論ずるのに非結合性軌道 (NBMO) だけを扱えばよいから計算が簡単である。いまナフタリンを例にとり説明する。



α 位置における局在化エネルギーを求める。

i) 星組原子の 1 つを選びその位置の原子軌道の係数を a とする。この場合 7 位置を a とする。(なるべく反応位置から離れた位置を選べば計算が容易になる。)

ii) 非星組原子軌道と直接結合する星組原子の原子軌道の係数の和は 0 であるから 5, 9 位置の係数は $-a$ とおくことができる。

iii) 4 位置は 4, 5, 9 位置の係数の和が 0 であるから, $2a$ でなければならない。

iv) ii と同様に 2 位置は $-2a$ でなければならない。以上より NBMO は次の式であらわされる。

$$\Psi = -2a\chi_2 + 2a\chi_4 - a\chi_5 + a\chi_7 - a\chi_9 \quad (35)$$

ところが a は任意においた値であるから、この値を規格化の条件から決めなければならない。

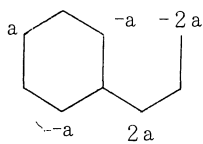
$$f\psi\psi^*d\tau = 1$$

この式から次式が導びかれる

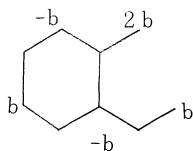
$$(-2a)^2 + (2a)^2 + a^2 + a^2 + a^2 = 1$$

したがって

$$a = \pm 1/\sqrt{11}$$



$$a = 1/\sqrt{11}$$



$$b = 1/\sqrt{8}$$

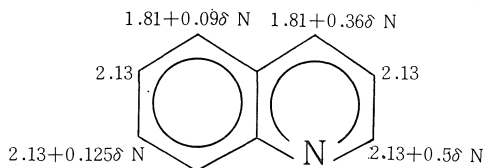
ここで局在化エネルギーは次式により求められる。

$$\begin{aligned} L^\alpha &= |2(a_{02} + a_{09})\beta| = |2(2a + a)\beta| \\ &= \frac{6}{\sqrt{11}}(-\beta) = 1.81(-\beta) \end{aligned}$$

同様に β 位置の局在化エネルギーは次式により求められる。

$$\begin{aligned} L^\beta &= |2(b_{01} + b_{03})\beta| = |2(2b + b)\beta| \\ &= \frac{6}{\sqrt{8}}(-\beta) = 2.12(-\beta) \end{aligned}$$

このように NBMO を利用して摂動論を適用すると、容易に $L^\alpha < L^\beta$ が結論として提出される。つきに交互複素環式化合物についての局在化エネルギーをキノリンを例として説明する。



キノリン 1 位置の場合、異節原子窒素を考慮して、ナフタリン α 位置と同様な次式より求められる。同様にして他の位置も求められる。

$$\begin{aligned} L^1 &= |2(a_{02} + a_{09}) + a_{14}\delta N|\beta| \\ &= |2(2a + a) + (2a)^2\delta N|\beta| \\ &= (1.81 + 0.36\delta N)(-\beta) \end{aligned}$$

4. 結 果

交互炭化水素について NBMO 法により計算した値と単純 LCAO・MO 法により計算を行った値がどんな関係にあるか表にした。この場合、計算のなかにならば任意のパラメーターを含まないから、このように置換基のない化合物について理論値と実験結果を比較することは理論の妥当性を検討する上からきわめて重要な意味をもつ、そしてその理論値が NBMO 法で充分おきなわれれば実験についての予測がたてやすい、以下表に NBMO 法と単純 LCAO・MO 法との値を示す。ただし L_r は $-\beta$ 単位である。

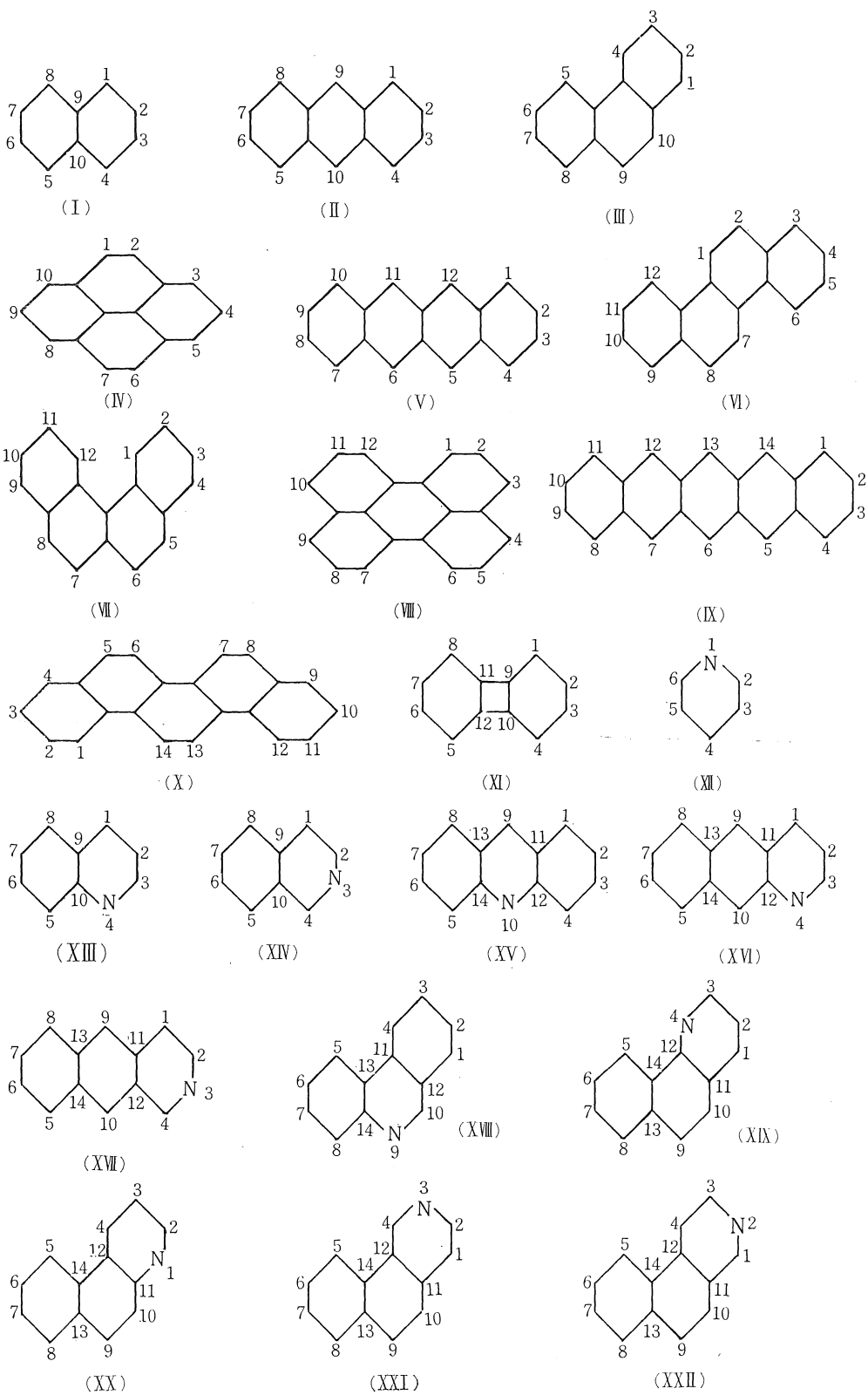
I ナフタリン

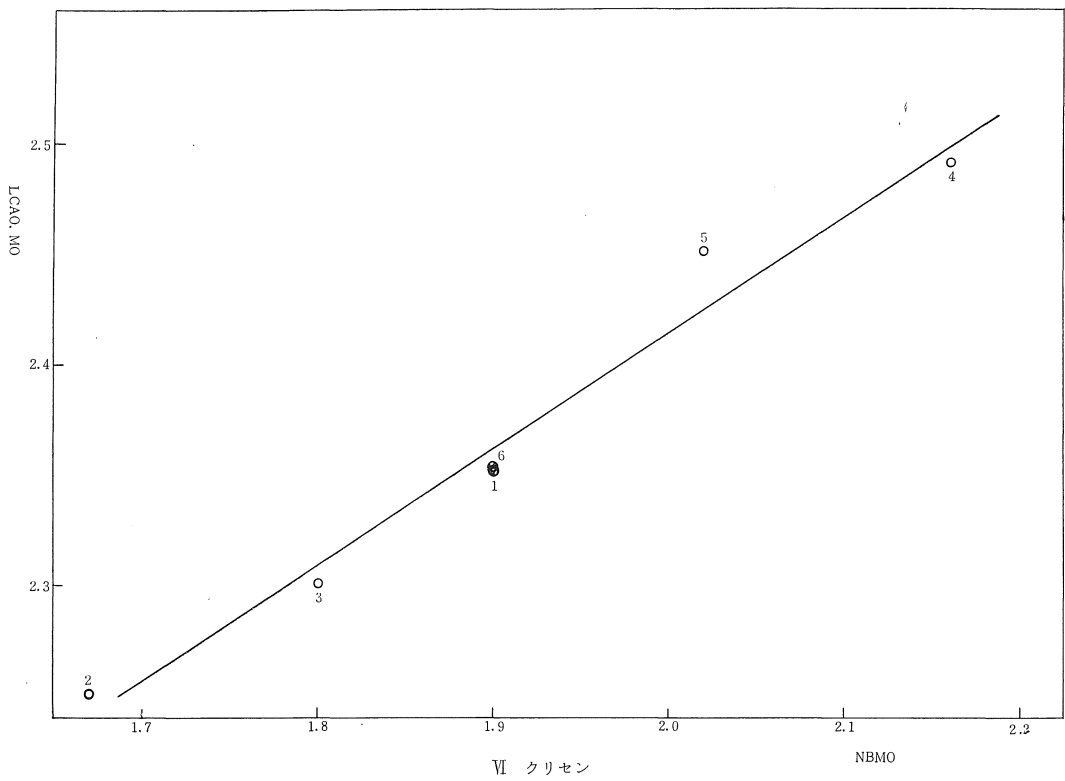
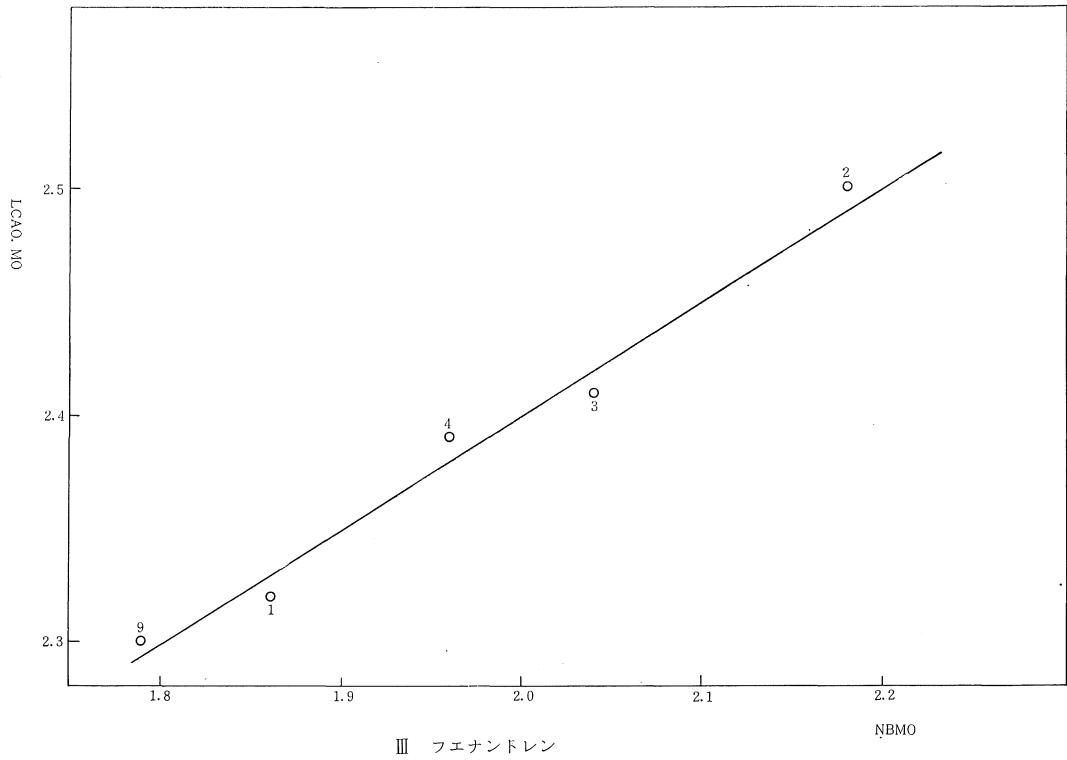
位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.4.5.8	1.81	2.30	0.994	0.362	1—
2.3.6.7	2.13	2.46	0.873	0.138	1.4—
9.10			0.703	0	

II アントラセン

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.4.5.8	1.57	2.25	1.073	0.193	9—
2.3.6.7	1.89	2.40	0.922	0.047	9.10—
9.10	1.26	2.01	1.314	0.387	

Numbering system





III フェナントレン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.8	1.86	2.32	0.978	0.231	9—
2.7	2.18	2.50	0.859	0.004	9.10—
3.6	2.04	2.41	0.892	0.148	
4.5	1.96	2.39	0.940	0.110	
9.10	1.79	2.30	0.998	0.344	

IV ピレン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.2.6.7	1.68	2.28	1.026	0.175	3—
3.5.8.10	1.51	2.19	1.115	0.272	3.8— 3.10—
4.9	2.31	2.55	0.829	0	3.5.8.10—

V ナフタセン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.4.7.10	1.42	2.20	1.122	0.112	5.12—
2.3.8.9	1.69	2.38	0.961	0.067	
5.6.11.12	1.13	1.93	1.502	0.295	

VI クリセン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.7	1.90	2.35	0.953	0.110	2—
2.8	1.67	2.25	1.044	0.297	2.8—
3.9	1.80	2.30	0.993	0.174	1.2—
4.10	2.16	2.49	0.865	0.028	
5.11	2.02	2.45	0.898	0.109	
6.12	1.90	2.35	0.954	0.116	

VII 3-4. ベンゾフェナントレン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.12	1.86	2.33	0.969	0.129	5—
2.11	1.85	2.46	0.887	0.099	
3.10	2.10	2.48	0.876	0.068	
4.9	1.83	2.31	0.983	0.143	
5.8	1.79	2.30	0.999	0.181	
6.7	1.86	2.32	0.976	0.168	

VIII ペリレン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.6.7.12	1.44	2.203	1.117	0.186	3.9—
2.5.8.11	2.12	2.510	0.856	0.024	3.10—
3.4.9.10	1.33	2.139	1.195	0.240	

IX ペンタセン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.4.8.11	1.32	2.18	1.154	0.071	6.13—
2.3.9.10	1.54	2.36	0.991	0.048	
5.7.12.14	0.89	1.89	1.634	0.212	
6.13	0.80	1.84	1.794	0.282	

X ピセン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.12	1.92	1.18	0.949	0.047	5.6—
2.11	2.09	1.22	0.899	0.098	
3.10	2.17	1.25	0.863	0.003	
4.9	1.81	1.72	0.990	0.117	
5.8	1.66	2.25	1.043	0.241	
6.7	1.86	2.34	0.965	0.129	

XI ビフェニレン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	反応位置
1.4.5.8	2.00	2.408	0.912	0.054	4—
2.3.6.7	1.73	2.350	0.982	0.175	

次に異節原子を窒素とした交互炭化水素についてパラメーターを選び NBMO法と単純 LCAO・MO法との比較を行った。単純 LCAO・MO法においてはピリジン・キノリン・イソキノリンに関しては a ($\delta_N=0.3$, $\delta_{\sigma'}=0$, $\rho_{\sigma N}=0.8$) b ($\delta_N=0.6$, $\delta_{\sigma'}=0.1$, $\rho_{\sigma N}=1$) c ($\delta_N=1$, $\delta_{\sigma'}=0.1$, $\rho_{\sigma N}=1.2$) の三種類のパラメーター群について計算を行った。アクリジン以下については a ($\delta_N=0.3$, $\delta_{\sigma'}=0$, $\rho_{\sigma N}=0.8$) についてのみ計算を行った。NBMO法において δ_N は異節原子・窒素に関する項である以下 NBMO法にて行った値を図に示す。

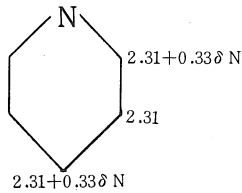
XII ピリジン

パラメーター a

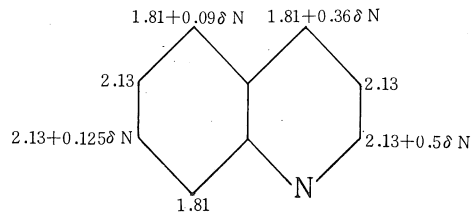
位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	—	—	1.038	0.870	1.150
2	2.41	2.430	0.808	0.154	0.942
3	2.31	2.550	0.828	0.132	1.002
4	2.41	2.336	0.780	0.558	0.960

パラメーター b

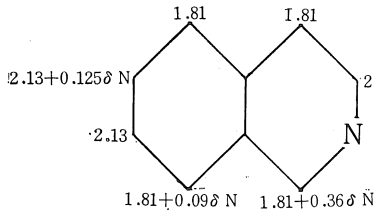
位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	—	—	0.779	0.	1.203
2	2.51	2.794	0.715	0.525	0.948
3	2.31	2.608	0.783	0.475	0.979
4	2.51	2.728	0.707	0.	0.941



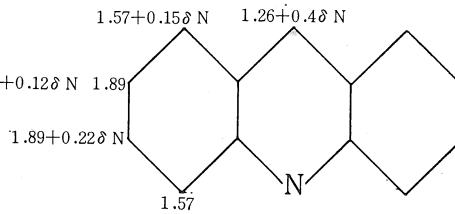
XII ピリジン



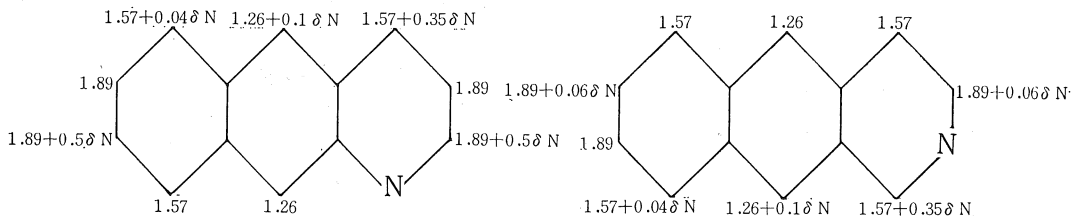
XIII キノリン



XIV イソキノリン



XV アクリジン



XVI 6,7-ベンゾキノリン

パラメーター c

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	—	—	0.635	0.	1.288
2	2.64	3.002	0.654	0.525	0.911
3	2.31	2.600	0.785	0.475	0.982
4	2.64	2.836	0.661	0.	0.925

XIII キノリン

パラメーター a

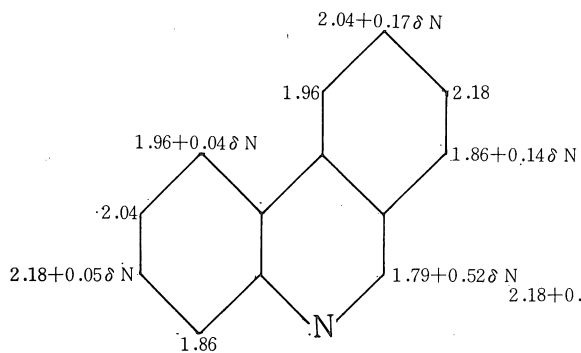
位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.92	2.366	0.885	0.309	0.943
2	2.13	2.504	0.863	0.130	1.005
3	2.28	2.409	0.801	0.106	0.921

XVII 6,7-ベンゾイソキノリン

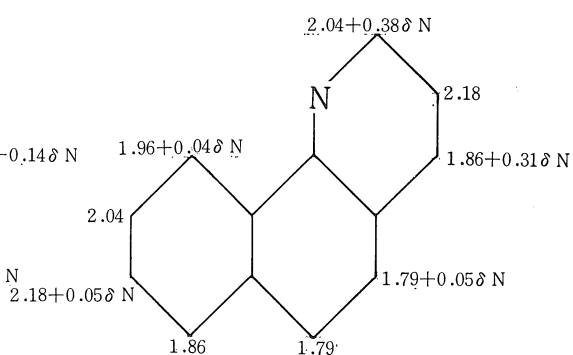
4	—	—	1.251	0.505	1.170
5	1.81	2.328	0.979	0.349	1.009
6	2.17	2.508	0.844	0.123	0.987
7	2.13	2.488	0.869	0.135	1.002
8	1.84	2.326	0.960	0.342	0.989
9	—	—	0.701	0.	1.001
10	—	—	0.703	0.	0.970

パラメーター b

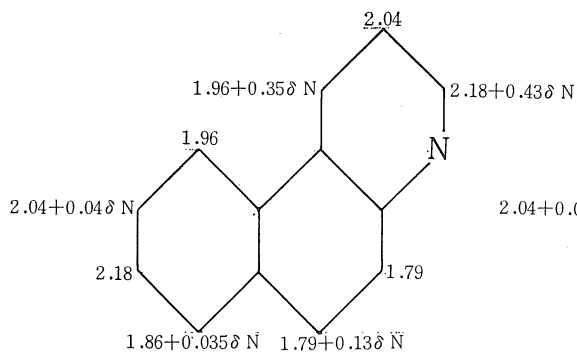
位置	$NBMO$	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	2.03	2.516	0.778	0.246	0.920
2	2.13	2.516	0.846	0.178	0.996
3	2.43	2.844	0.674	0.038	0.918
4	—	—	0.928	0.294	1.232



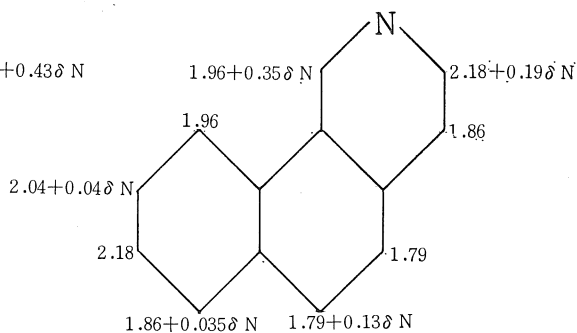
XVIII 1,2-ベンゾキノリン



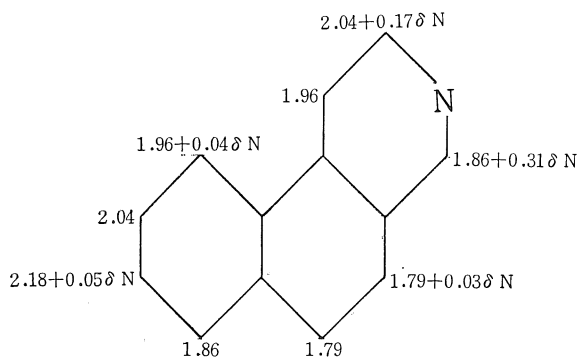
XIX 5,6-ベンゾキノリン



XX 7,8-ベンゾキノリン



XXI 5,6-ベンゾイソキノリン



XXII 7,8-ベンゾイソキノリン

5	1.81	2.326	0.970	0.468	1.004
6	2.28	2.548	0.816	0.134	0.982
7	2.13	2.508	0.852	0.176	0.996
8	1.85	2.350	0.938	0.448	0.988
9	—	—	0.680	0.004	0.990
10	—	—	0.654	0.016	0.982

パラメーター c

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	2.17	2.632	0.710	0.198	0.898
2	2.13	2.506	0.850	0.188	1.000
3	2.63	3.112	0.590	0.012	0.870
4	—	—	0.744	0.180	1.316
5	1.81	2.314	0.974	0.534	1.010
6	2.26	2.572	0.802	0.134	0.978
7	2.13	2.504	0.852	0.204	1.000
8	1.90	2.364	0.926	0.506	0.984
9	—	—	0.684	0.008	0.990
10	—	—	0.628	0.038	0.958

XIV イソキノリン

パラメーター a

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.81	2.320	0.984	0.354	1.006
2	2.17	2.332	0.884	0.156	0.962
3	—	—	1.096	0.188	1.154
4	1.92	2.201	0.920	0.328	0.922
5	1.84	2.318	0.962	0.346	0.986
6	2.13	2.480	0.872	0.144	1.000
7	2.17	2.509	0.842	0.124	0.988
8	1.81	2.304	0.992	0.358	1.004
9	—	—	0.680	0.	0.980
10	—	—	0.702	0.	1.004

パラメーター b

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.81	2.378	0.910	0.330	0.976
2	2.20	2.614	0.824	0.240	0.980
3	—	—	0.814	0.086	1.208

4	2.03	2.576	0.782	0.264	0.924
5	1.85	2.346	0.938	0.376	0.986
6	2.13	2.504	0.852	0.174	0.994
7	2.21	2.548	0.862	0.110	0.982
8	1.81	2.318	0.974	0.410	1.000
9	—	—	0.648	0.010	0.972
10	—	—	0.680	0.	0.992

パラメーター c

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.81	2.368	0.914	0.332	0.980
2	2.25	2.764	0.790	0.290	0.950
3	—	—	0.662	0.046	1.292
4	2.17	2.798	0.696	0.232	0.876
5	1.90	2.364	0.920	0.370	0.980
6	2.13	2.504	0.852	0.194	0.994
7	2.26	2.574	0.800	0.094	0.978
8	1.81	2.316	0.976	0.424	1.000
9	—	—	0.630	0.020	0.966
10	—	—	0.680	0	0.992

XV アクリジン

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1.8	1.62	2.281	0.998	0.176	0.984
2.7	1.89	2.437	0.912	0.100	1.002
3.6	1.96	2.483	0.856	0.076	0.980
4.5	1.57	2.271	1.048	0.196	1.014
9	1.38	2.109	1.038	0.302	0.914
10	—	—	1.666	0.564	1.208
11	—	—	0.716	0.016	1.002
12	—	—	0.688	0.006	0.956
13	—	—	0.716	0.016	1.002
14	—	—	0.688	0.006	0.956

XVI 6,7-ベンゾキノリン

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.68	2.297	0.926	0.148	0.938
2	1.89	2.450	0.908	0.094	1.010
3	2.04	2.356	0.814	0.062	0.912

4	—	—	1.364	0.268	1.176
5	1.57	2.236	0.904	0.094	0.996
6	1.91	2.441	0.920	0.102	1.002
7	1.89	2.426	1.050	0.198	0.996
8	1.58	2.244	1.230	0.368	0.980
9	1.29	2.046	1.286	0.390	1.014
10	1.26	2.048	1.068	0.204	1.002
11	—	—	0.718	0.020	1.002
12	—	—	0.734	0.026	0.972
13	—	—	0.716	0.016	1.002
14	—	—	0.704	0.012	0.994

XVII 6,7— ベンゾイソキノリン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.57	2.255	1.062	0.190	1.008
2	1.91	2.246	0.946	0.116	0.874
3	—	—	1.164	0.134	1.158
4	1.68	2.130	0.958	0.158	0.814
5	1.58	2.243	0.922	0.102	1.002
6	1.89	2.424	0.902	0.090	0.996
7	1.91	2.440	1.072	0.198	1.000
8	1.57	2.234	1.304	0.392	1.006
9	1.26	2.022	1.234	0.364	0.978
10	1.29	2.037	1.050	0.190	0.996
11	—	—	0.714	0.024	0.988
12	—	—	0.716	0.016	1.006
13	—	—	0.704	0.012	0.994
14	—	—	0.722	0.018	1.000

XVIII 1,2— ベンゾキノリン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.90	2.348	0.934	0.216	0.982
2	2.18	2.498	0.860	0.006	1.000
3	2.09	2.498	0.850	0.174	0.984
4	1.96	2.370	0.936	0.112	1.002
5	1.97	2.378	0.926	0.056	0.998
6	2.04	2.462	0.890	0.196	1.006
7	2.20	2.504	0.854	0.002	0.996
8	1.86	2.346	0.964	0.214	1.008

9	—	—	1.256	0.476	1.170
10	1.95	2.230	0.876	0.290	0.900
11	—	—	0.744	0.044	0.980
12	—	—	0.722	0.046	1.004
13	—	—	0.776	0.062	0.996
14	—	—	0.746	0.066	0.980

XIX 5,6— ベンゾキノリン

位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.95	2.374	0.894	0.194	0.950
2	2.18	2.524	0.852	0.002	1.010
3	2.15	2.356	0.840	0.178	0.930
4	—	—	1.178	0.132	1.166
5	1.97	2.372	0.934	0.130	0.854
6	2.04	2.460	0.892	0.198	1.000
7	2.20	2.512	0.848	0.008	0.994
8	1.86	2.322	0.978	0.248	1.000
9	1.79	2.306	0.996	0.348	1.004
10	1.81	2.312	0.986	0.332	0.998
11	—	—	0.762	0.056	1.000
12	—	—	0.674	0.078	0.962
13	—	—	0.718	0.046	0.994
14	—	—	0.772	0.050	1.004

XX 7,8— ベンゾキノリン

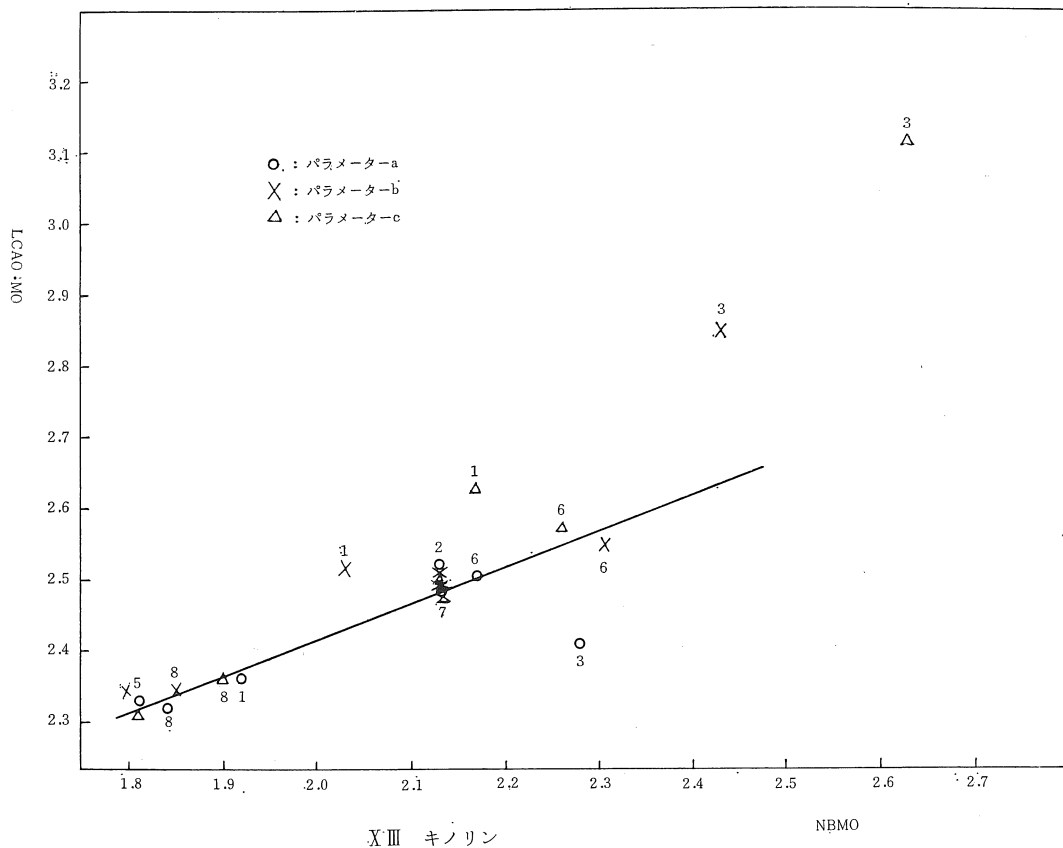
位置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	—	—	1.228	0.298	1.080
2	2.31	2.403	0.810	0.	0.930
3	2.04	2.476	0.882	0.192	1.006
4	2.07	2.426	0.854	0.072	0.952
5	1.96	2.364	0.940	0.126	1.000
6	2.05	2.466	0.880	0.192	0.994
7	2.18	2.518	0.860	0.008	1.002
8	1.87	2.326	0.964	0.240	0.994
9	1.83	2.326	0.952	0.328	0.984
10	1.79	2.326	0.984	0.328	1.008
11	—	—	0.714	0.048	0.964
12	—	—	0.780	0.074	1.002
13	—	—	0.726	0.048	1.000
14	—	—	0.770	0.048	0.998

XII 5,6— ベンゾイソキノリン

位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.86	2.340	0.968	0.226	1.006
2	2.24	2.364	0.856	0.008	0.958
3	—	—	1.124	0.276	1.156
4	2.07	2.264	0.888	0.088	0.932
5	1.96	2.368	0.940	0.108	1.000
6	2.05	2.466	0.882	0.194	0.994
7	2.18	2.498	0.862	0.004	1.002
8	1.87	2.328	0.966	0.226	0.998
9	1.83	2.330	0.952	0.320	0.982
10	1.79	2.306	0.992	0.344	1.006
11	—	—	0.692	0.042	0.976
12	—	—	0.778	0.056	1.002
13	—	—	0.728	0.056	1.000
14	—	—	0.772	0.056	0.994

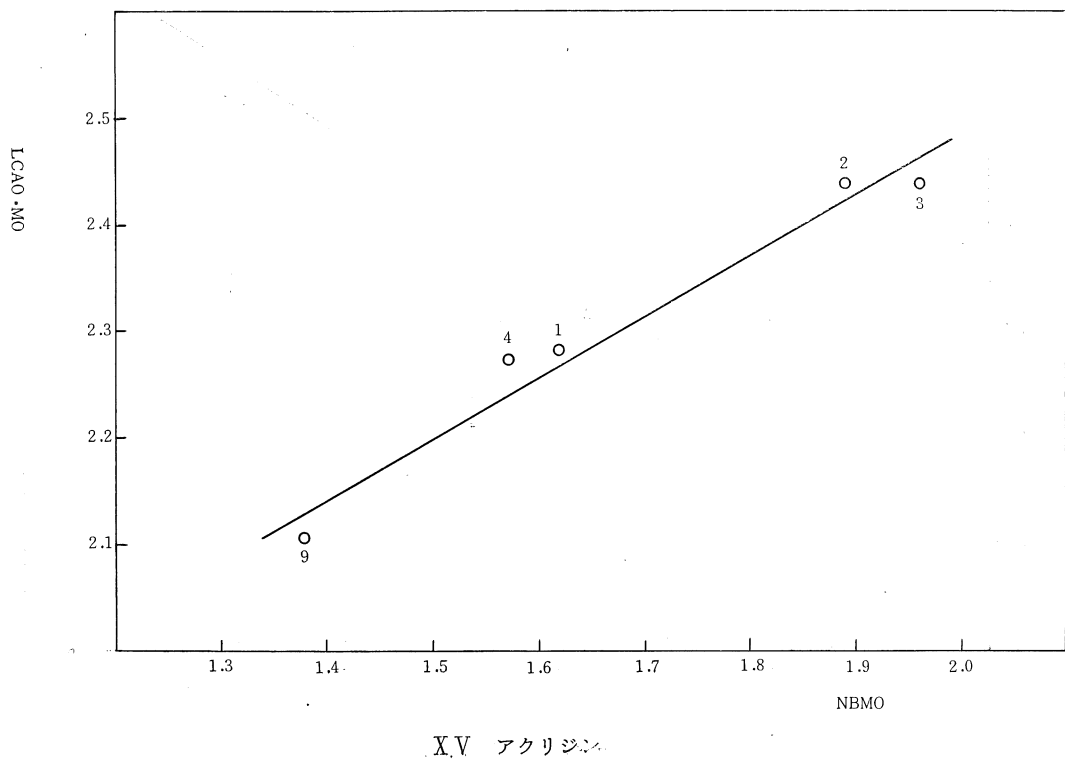
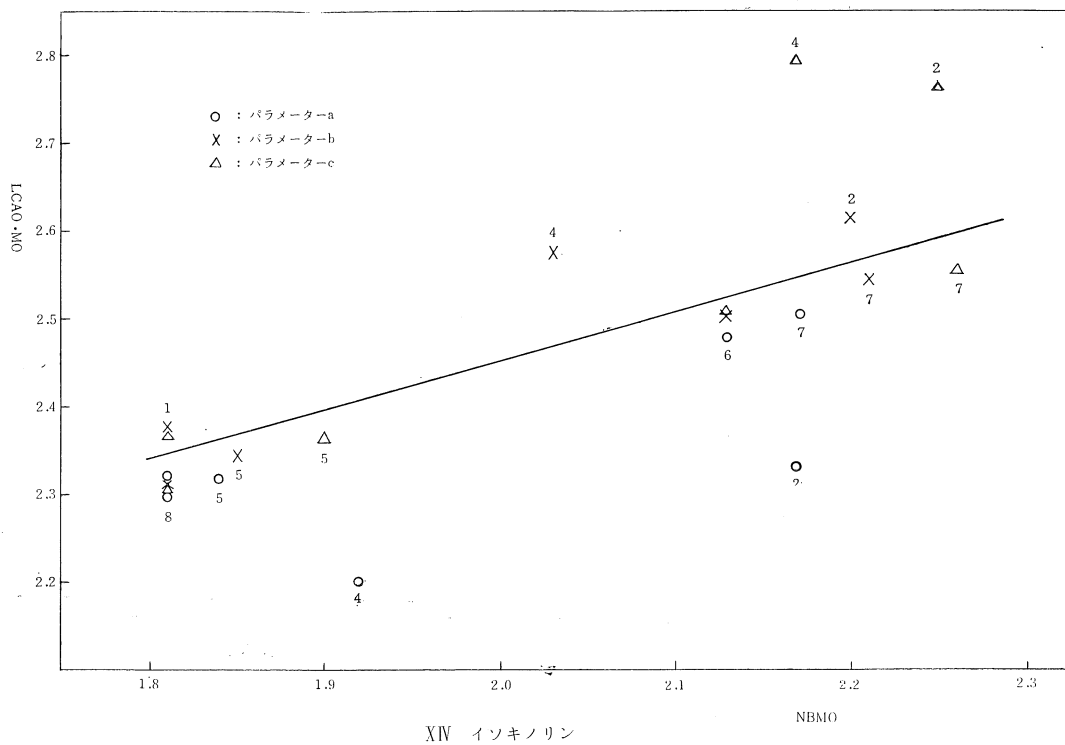
XIII 7,8— ベンゾイソキノリン

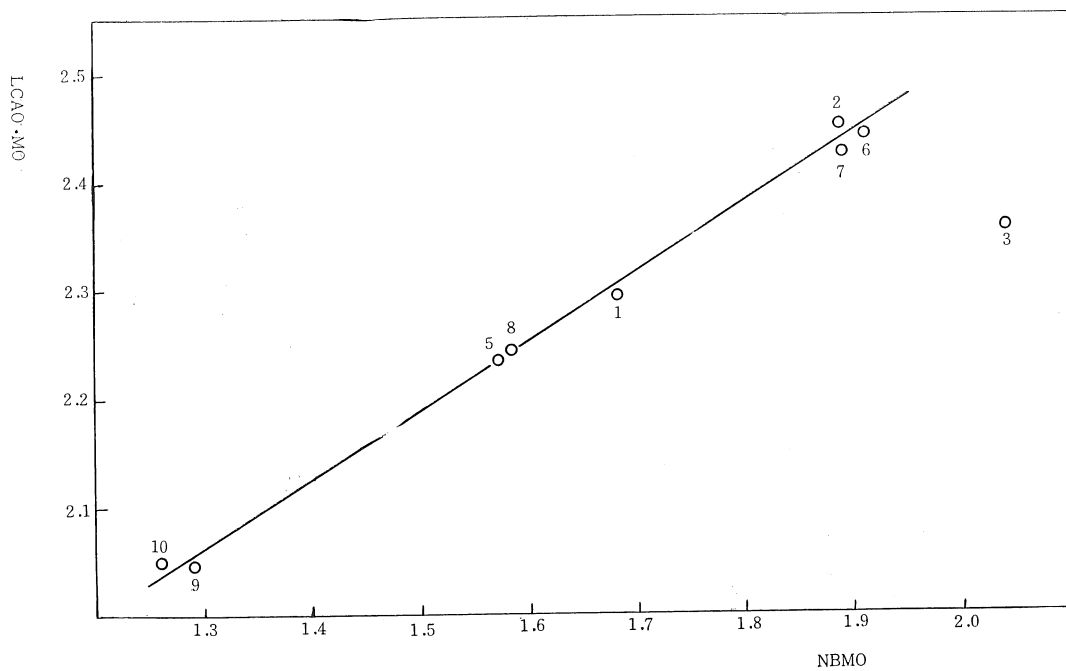
位 置	NBMO	$L_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	C_{ij}^2
1	1.95	2.302	0.926	0.224	0.928
2	—	—	1.080	0.004	1.154
3	2.09	2.314	0.880	0.202	0.958
4	1.96	2.384	0.934	0.106	1.006
5	1.97	2.372	0.928	0.112	0.994
6	2.04	2.452	0.892	0.198	1.000
7	2.20	2.510	0.846	0.004	0.994
8	1.86	2.318	0.976	0.234	0.998
9	1.79	2.298	1.000	0.346	1.000
10	1.80	2.300	0.990	0.342	0.994
11	—	—	0.726	0.054	1.006
12	—	—	0.748	0.064	0.976
13	—	—	0.720	0.052	0.994
14	—	—	0.780	0.058	1.000



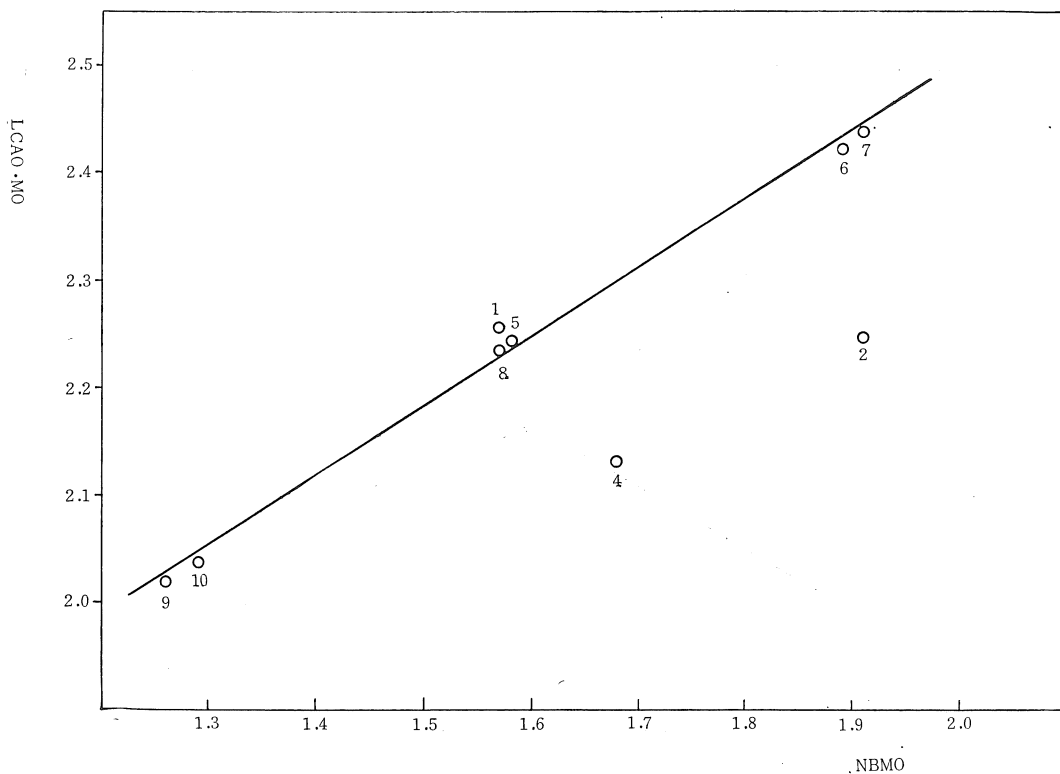
XIII キノリン

NBMO





XVI 6,7-ベンゾキノリン



XVI 6,7-ベンゾイソキノリン

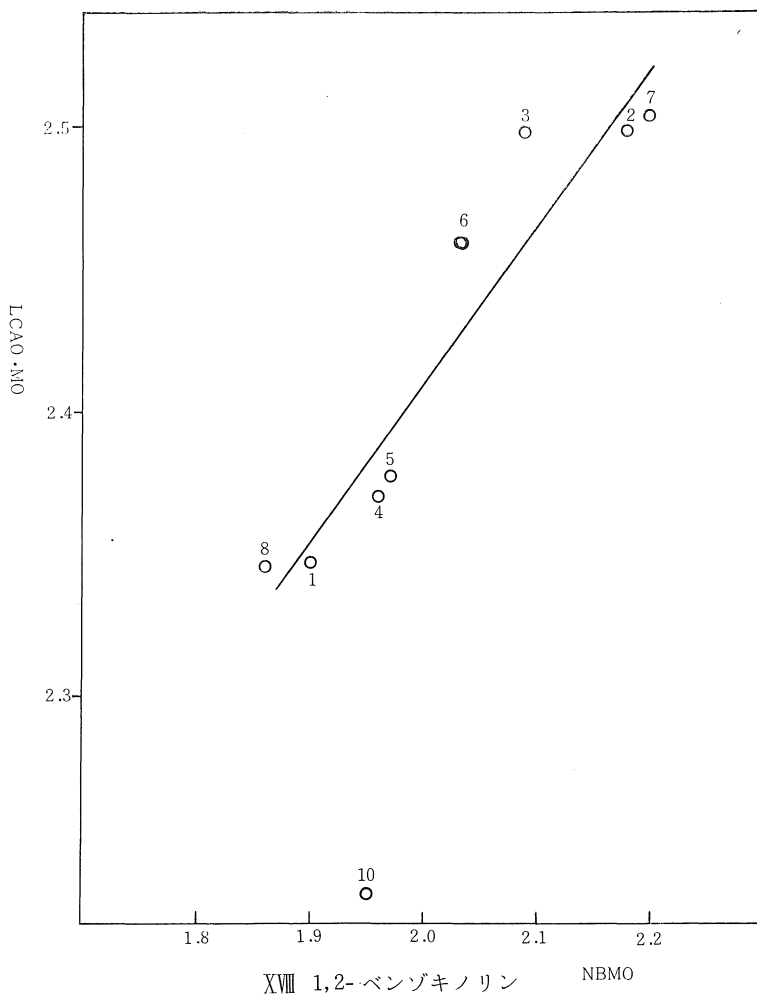
以上の表において NBMO は Dewar の提出した NBMO 法による交互炭化水素に異節原子 (N原子) を考慮した局在化エネルギーであり, $L_r^{(B)}$, $S_r^{(B)}$, $f_r^{(B)}$, C_{ij}^2 は単純 LCAO・MO 法による親電子の局在化エネルギー, Superdelocalizability, フロンティア電子密度, π 電子密度をそれぞれ表わすものとする. 以下の図で両法の局在化エネルギーの相関をみる. 横軸に NBMO ($-\beta$). 縦軸に単純 LCAO・MO ($-\beta$) を取る.

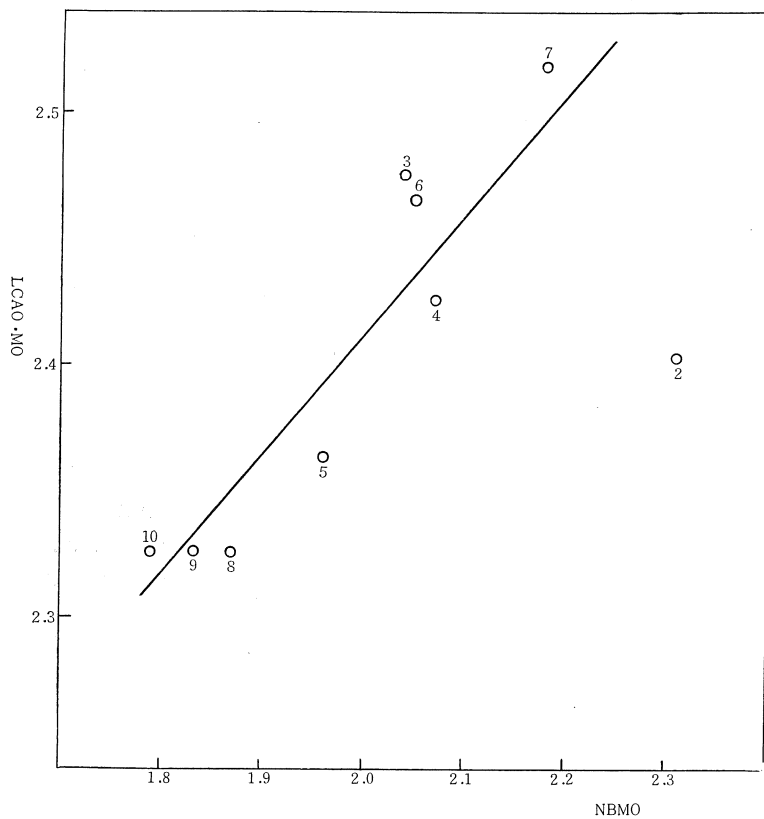
4. 考察および結論

NBMO 法と単純 LCAO・MO 法の局在化エネルギーの比較において, パラメーター a の場合, 隣接位置を除いて両局在化エネルギーは比例して直線上にのることがわかる. bc とパラメーターが大きくなるにつれて, 隣接位置も含めて, 比例直線上にのるが, 全体的にバラツキが見られる. パラメーター 0 の場合, 交互炭化水素であり, それが良い一致を示すのを見れば当然理解され

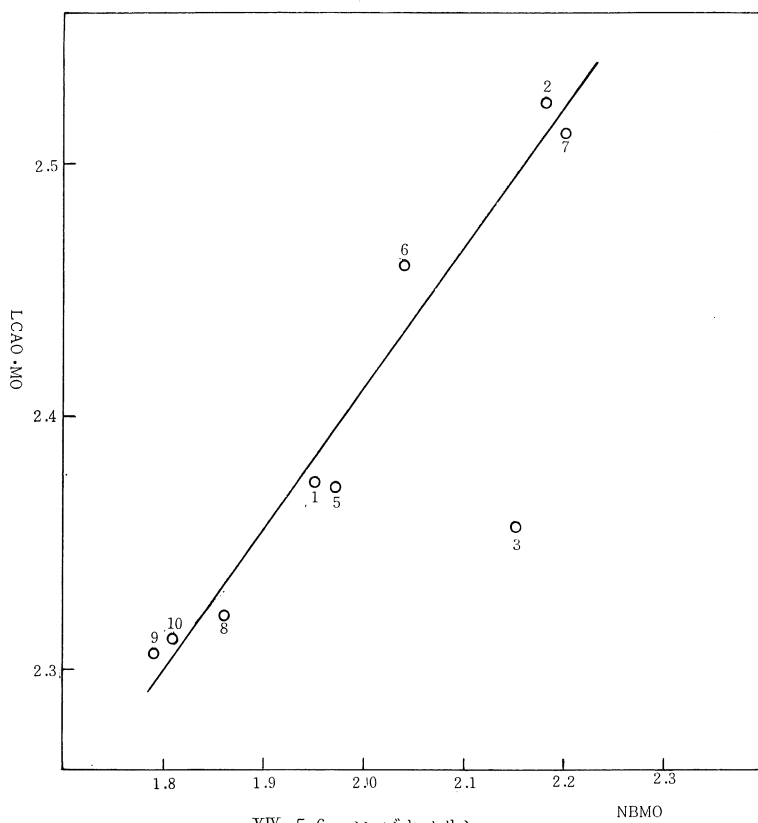
ることである. 異節原子により最も影響ある隣接位置に関しては, パラメーター a の場合, NBMO の局在化エネルギー < LCAO・MO の局在化エネルギー, パラメーター b の場合, NBMO の局在化エネルギー > LCAO・MO の局在化エネルギー, パラメーター c の場合, NBMO の局在化エネルギー \gg LCAO・MO の局在化エネルギー, 以上の関係があるためパラメーター a と b の中間に最も適した値があることが予想される. 次に反応位置別における反応性順位をみる. 正確な順序づけは無意味であり, どの位置が最も反応しやすいか理解する尺度にする方が妥当である.

化合物	LCAO・MO 局在化エネルギー	NBMO 局在化エネルギー
XIII キノリン	a 5.8,1 \gg 3	5.8.1 \gg
	b 5.8 \gg 1.2.7.6	5.8 \gg 1
	c 5.8 \gg 2.7.6.1	5.8 \gg 2.7.6.1

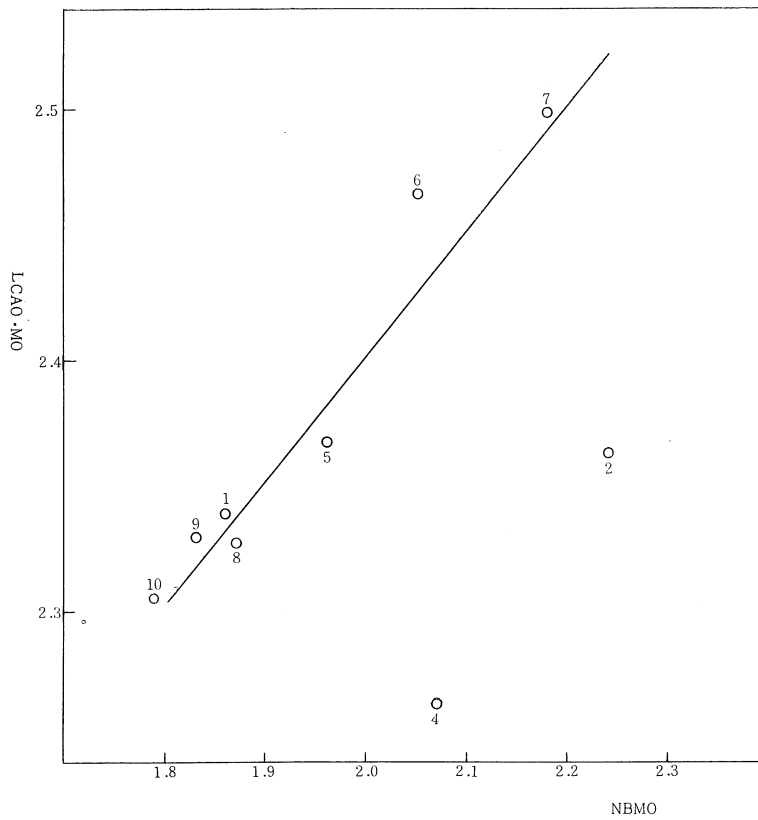




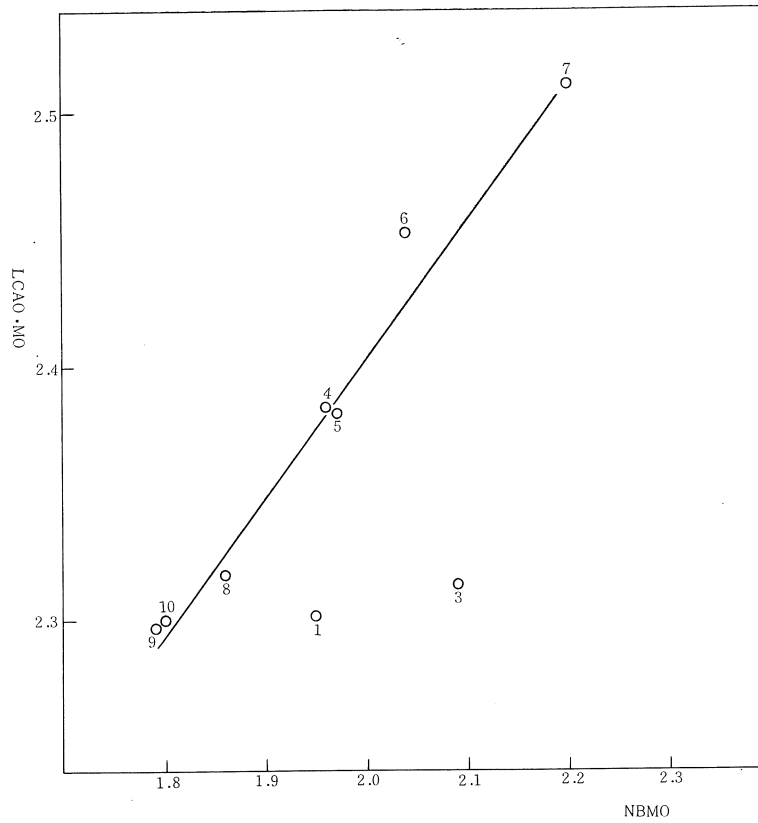
XX 7,8-ベンゾキノリン



XIX 5,6-ベンゾキノリン



XXI 5,6-ベンゾイツキノリン



XXII 7,8-ベンゾイツキノリン

XIV イソキノリン a	4	8.5.1.2	1.8.5	4
b		8.5.1	1.8.5	
c		8.1.5	1.8.5	
XV アクリジン	9	1.4.5	9	1.4.5
XVI 6,7-ベンゾキノリン	9.10	5	10.9.	5
XVII 6,7-ベンゾイソキノリン				
	9.10	4.1	9.10	5
XVIII 1,2-ベンゾキノリン				
	10	9.1	4.5	9.1
XIX 5,6-ベンゾキノリン				
	8.9.10	3.5	8.9.10	1.5
XX 7,8-ベンゾキノリン				
	8.9.10	5	8.9.10	5
XXI 5,6-ベンゾイソキノリン	4	10.8.9.1	10.9.8.1	5
XXII 7,8-ベンゾイソキノリン				
	9.10.1.3.8	5	9.10.8	1.4.5

以上LCAO・MOの局在化エネルギーとNBMOの局在化エネルギーの反応性についての比較である。二、三順位のちがうものもみられるが、これらはすべて異節原子と異なる組に属する原子である。すなわち残余共役系の星組の位置を占めるときは親電子置換を不活性にする。これはもとの分子で異節原子と異なる組に属する炭素原子だけが不活性を受けるためである。アクリジン以降のものにおいては窒素原子の入った環以外の環に反応することが予想される。NBMOにおける値の一番活性位置は窒素以外の環であり、予想と一致する。アクリジンにおいては窒素の環が攻撃されやすいことは、反応後分子が左右対象なものになるためと思われる。他の反応性指数との関係において $S_r f_r C_{ij}$ などは電子分布状態の特徴をとらえているが、定量的値を提出するには少し問題がある。以上反応性順位に関して単純LCAO・MO法により永年方程式を解くことなしに半定量的な結果を期待できる。

5. あとがき

計算による結果の考察について述べたが今後、実験による反応性、物性などとの比較を行う必要がある。PPP・SCF・MOの最適のパラメーターが決定されれば、絶対的NBMOとの関係について述べられる。今後窒素以外の酸素、イオウなどの異節原子のパラメーターを決定すれば広範囲な考察が行われうる。おわりにあたり、御指導を賜わった、恩師、水野敏邦先生、ならびに数値計算を引き受けて下さった電子計算機室の方々に深く感謝するしだいでありませう。

参 考 文 献

- (1) 島田章 量子化学的な考え方と計算
- (2) 東健一, 馬場宏明 量子有機化学
- (3) 福井研究室編 量子化学入門
- (4) 大岩正芳 初等量子化学
- (5) W. Heitler 初等量子力学
- (6) Bernard Pullman 電子生化学
- (7) R. Daudel 量子化学
- (8) 水島三一郎, 長倉三郎 量子化学
- (9) M. J. S. Dewar, J. Am. chem. Soc., **74** 3341 (1952).
- (10) A. Streitwieser, Jr., *ibid.* **82** 4123 (1960).
- (11) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry.*
- (12) JAffe, ORchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.*