Comput. Chemistry

交互炭化水素と非交互炭化水素

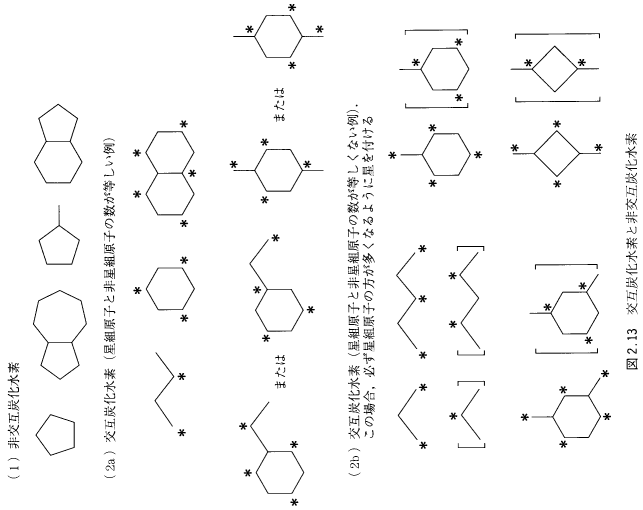


図 2.13　交互炭化水素と非交互炭化水素

Comput. Chemistry

交互炭化水素の中性分子とラジカル

中性の交互炭化水素について

① 中性の交互炭化水素では全ての炭素原子のπ電子密度は１。

② 交互炭化水素の分子軌道エネルギーはε＝αに対して上下対称。

③ 奇数個の炭素原子からなる交互炭化水素ラジカルは、非結合軌道をもつ。

星組炭素数＞非星組炭素数の炭化水素（ラジカル）について

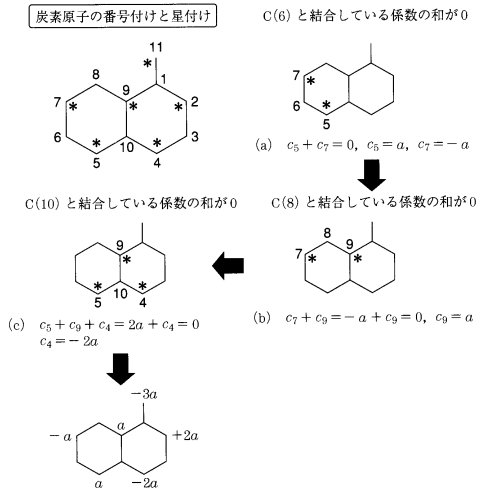
① 非結合軌道（NBMO）の非星組炭素の原子軌道の係数は０。

② １つの非星組原子と結合している星組原子の原子軌道の係数の和は０。

⇒ 永年方程式を解かないで非結合軌道の係数が求められる。

Comput. Chemistry

奇交互炭化水素



$\phi_{NBMO}=2a\chi_2-2a\chi_4+a\chi_5-a\chi_7+a\chi_9-3a\chi_{11}$

規格化条件　$(2a)^2+(-2a)^2+a^2+(-a)^2+a^2+(-3a)^2=1$

NBMO 波動関数　$\phi_{NBMO}=20^{-1/2}\{2\chi_2-2\chi_4+\chi_5-\chi_7+\chi_9-3\chi_{11}\}$

図 2.14　奇交互炭化水素ラジカルの NBMO 計算（1-ナフチルメチルの例）

Comput. Chemistry

NBMO 係数と電子配置 (奇交互炭素)

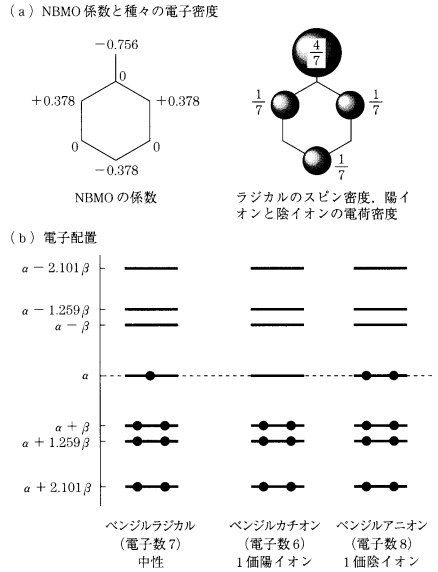


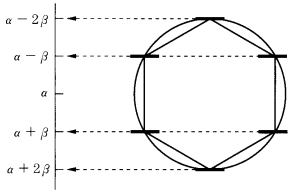
図 2.15　奇交互炭化水素のラジカル，陽イオンおよび陰イオン

Comput. Chemistry

アヌレンとポリエン

（a） アヌレン ［n］アヌレンのπ軌道のエネルギー準位は，中心の位置がαで半径が$2|\beta|$の円に，1つの頂点を真下（$\alpha+2\beta$）にして内接している正n角形の各頂点のレベルとして求められる

(環状π電子系)



$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right)$$

（b） ポリエン n個の炭素から成るポリエンのπ軌道のエネルギー準位は，中心の位置がαで半径が$2|\beta|$の円に，2つの頂点が真上と真下（$\alpha-2\beta$と$\alpha+2\beta$）に来るように内接している正（$2n+2$）角形の真上と真下以外の頂点のレベルとして求められる．次の，ブタジエン（$n=4$）の例では正10角形を用いる

(直鎖状π電子系)

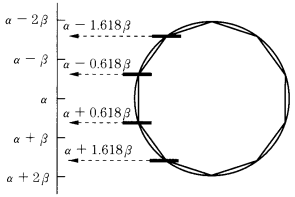


図 2.16 アヌレンとポリエンの分子軌道のエネルギー準位の図形的な求め方

Comput. Chemistry

アヌレン類の分子エネルギー準位

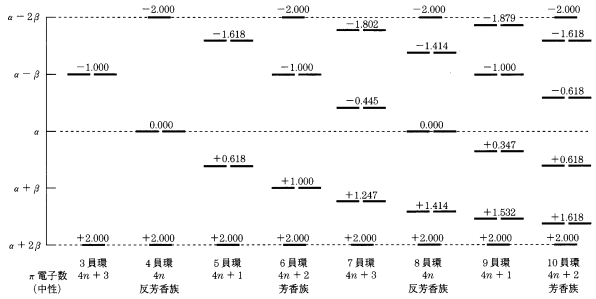
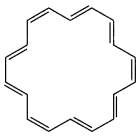


図 2.17 単環状共役炭化水素（アヌレン類）の分子軌道エネルギー準位

1. ε=α+2β の最低エネルギー準位.
2. それより上の分子軌道は２重に縮重.
3. 最高エネルギーの軌道は
   n=偶数：ε=α−2β (非縮重)
   n=奇数：縮重軌道

Comput. Chemistry

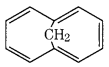
芳香族性分子と反芳香族性分子



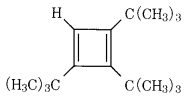
(2-2)

(2-3)

(2-4)



(2-5)



(2-6)

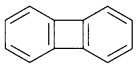
D_{2d}, 8π

(2-7)

K metal →

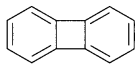
D_{8h}, 10π

(2-7)′



(2-8)

⟷



(2-8)′

芳香族性分子の特徴
・結合交替が小さい。
・反磁性を示す。
・芳香族置換反応が優位。

Comput. Chemistry

反芳香族性分子の軌道準位

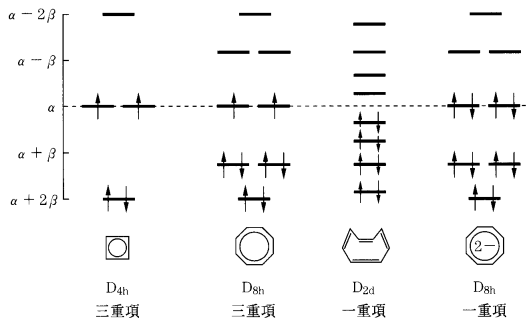
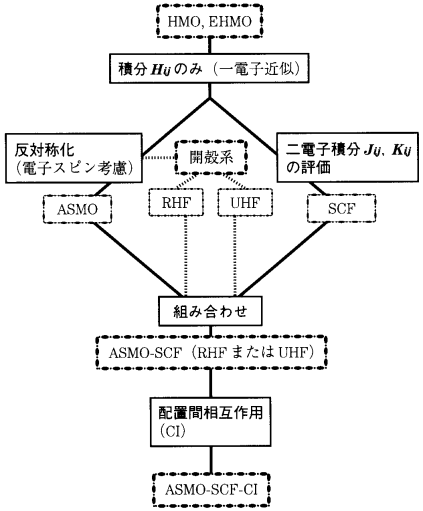


図 2.20 反芳香族性分子シクロブタジエンおよびシクロオクタテトラエンの電子配置の模式図

Comput. Chemistry

高い近似の分子軌道法



電子のスピンに係わる問題：

1. **パウリの原理：**
   ２個の電子が同じスピン軌道を占められない。
2. **反対称化：**
   電子を交換すると波動関数の符号が変わる。
3. **電子の非個別性：**
   個々の電子は区別できない。

電子間の反発相互作用に係わる問題：

1. **分子積分 J_{ij} ：古典的なクーロン反発力.**
2. **分子積分 K_{ij} ：量子力学的な交換相互作用.**

励起状態での配置間相互作用

Comput. Chemistry

反対称化波動関数

$$\begin{matrix}\phi_1^\alpha(1)\phi_1^\beta(2)\phi_2^\alpha(3)\\ \phi_1^\alpha(1)\phi_1^\beta(3)\phi_2^\alpha(2)\\ \phi_1^\alpha(2)\phi_1^\beta(3)\phi_2^\alpha(1)\\ \phi_1^\alpha(2)\phi_1^\beta(1)\phi_2^\alpha(3)\\ \phi_1^\alpha(3)\phi_1^\beta(1)\phi_2^\alpha(2)\\ \phi_1^\alpha(3)\phi_1^\beta(2)\phi_2^\alpha(1)\end{matrix} \xrightarrow{\text{反対称化}} \begin{matrix}+\phi_1^\alpha(1)\phi_1^\beta(2)\phi_2^\alpha(3)\\ -\phi_1^\alpha(1)\phi_1^\beta(3)\phi_2^\alpha(2)\\ +\phi_1^\alpha(2)\phi_1^\beta(3)\phi_2^\alpha(1)\\ -\phi_1^\alpha(2)\phi_1^\beta(1)\phi_2^\alpha(3)\\ +\phi_1^\alpha(3)\phi_1^\beta(1)\phi_2^\alpha(2)\\ -\phi_1^\alpha(3)\phi_1^\beta(2)\phi_2^\alpha(1)\end{matrix} \xrightarrow{\text{書き換え}} \Psi=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}\phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_2^\alpha(1)\\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2)\\ \phi_1^\alpha(3) & \phi_1^\beta(3) & \phi_2^\alpha(3)\end{vmatrix}$$

（a）ヒュッケル分子軌道法　　（b）スピンを考慮した RHF 計算の場合

スレーター行列式

3 個の電子は全て同じ性質を持っている

3 個の電子のうち 2 個は α スピン，1 個は β スピンを持ち性質が異なる．このような場合には 1，2，3 の全ての電子が同じ確率で式 (5.2 a) から (5.2 f) の 6 つの状態をとる

n 個の電子が m (=n/2)個の閉殻軌道に入っている場合

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix}\phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \cdots & \phi_m^\alpha(1) & \phi_m^\beta(1)\\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \cdots & \phi_m^\alpha(2) & \phi_m^\beta(2)\\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots\\ \phi_1^\alpha(n) & \phi_1^\beta(n) & \cdots & \phi_m^\alpha(n) & \phi_m^\beta(n)\end{vmatrix}$$

図 5.2　スピンの向きを考慮した計算（アリルラジカルの π 系の例）

Comput. Chemistry

分子積分によるエネルギーの表記

$$E=\int \Psi\left\{\sum_i^n\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i+V_i\right)+\sum_{i>j}^n\frac{e^2}{r_{ij}}\right\}\Psi d\tau$$

n 個の電子が m (=n/2)個の分子閉殻軌道に入っている場合

$$E=2\sum_i^n H_{ii}+\sum_i^n\sum_j^n(2J_{ij}-K_{ij})=2\sum_i^n\varepsilon_i-\sum_i^n\sum_j^n(2J_{ij}-K_{ij})$$

$$\varepsilon_i=H_{ii}+\sum_i^n\sum_j^n(2J_{ij}-K_{ij})$$

：一電子軌道エネルギー

分子コア積分：

$$H_{ii}=\int\phi_i(1)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1+V(1)\right\}\phi_i(1)d\tau_1$$

分子クーロン積分：

$$J_{ij}=\iint\phi_i(1)\phi_i(1)\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)\phi_j(2)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2$$

分子交換積分：

$$K_{ij}=\iint\phi_i(1)\phi_j(1)\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)\phi_i(2)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2$$

Comput. Chemistry

原子軌道関数による分子積分の展開

$\phi=c_1\chi_1+c_2\chi_2+\cdots+c_n\chi_n$　**として分子積分を展開すると**

$$H_{ii}=\sum_r\sum_s c_{ir}c_{is}I_{rs}=\sum_r c_{ir}^2 I_{rr}+2\sum_{r>s}c_{ir}c_{is}I_{rs}$$

$$I_{rs}=\int\chi_r(1)\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1+V(1)\right)\right\}\chi_s(1)d\tau_1$$

$$J_{ij}=\sum_r\sum_s\sum_t\sum_u c_{ir}c_{is}c_{jt}c_{ju}(rs|tu)$$

$$K_{ij}=\sum_r\sum_s\sum_t\sum_u c_{ir}c_{js}c_{it}c_{ju}(rt|su)$$

$(rr|rr)$：**一中心クーロン反発積分**
$(rr|ss)$：**二中心クーロン反発積分**
$(rs|rs)$：**交換積分**

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

$$E=2\sum_i^{occ}\sum_r\sum_s c_{ir}c_{is}I_{rs}+\sum_i^{occ}\sum_j^{occ}\sum_r\sum_s\sum_t\sum_u c_{ir}c_{is}c_{jt}c_{ju}\left\{2(rs|tu)-(rt|su)\right\}$$

$$=\sum_r\sum_s P_{rs}I_{rs}+\frac{1}{2}\sum_r\sum_s\sum_t\sum_u P_{rs}P_{tu}\left\{(rs|tu)-\frac{1}{2}(rt|su)\right\}$$

ここで

$$P_{rs}=2\sum_i^{occ}c_{ir}c_{is}$$

Comput. Chemistry

ハートレーフォック方程式

$$E = 2\sum_{i}^{n} \varepsilon^{i} - \sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})$$ ⇨ 演算子 $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{H} + \sum_{j}(2J_j - K_j)$ の期待値

$\boldsymbol{F}\phi_i = \sum_{j} \varepsilon_{ij}\phi_j$ が成り立つ。

$\dfrac{\partial E}{\partial c_{ir}} = 0$ を前頁の最後の式に適用

$$\sum_{s}\left\{c_{is}I_{rs} + \sum_{j}^{OCC}\sum_{tsu} c_{jt}c_{is}c_{ju}\left\{2(rs|tu) - (rt|su)\right\}\right\} - \sum_{j}\varepsilon_{ij}\sum_{s} c_{js}S_{rs} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{s} c_{is}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0$$

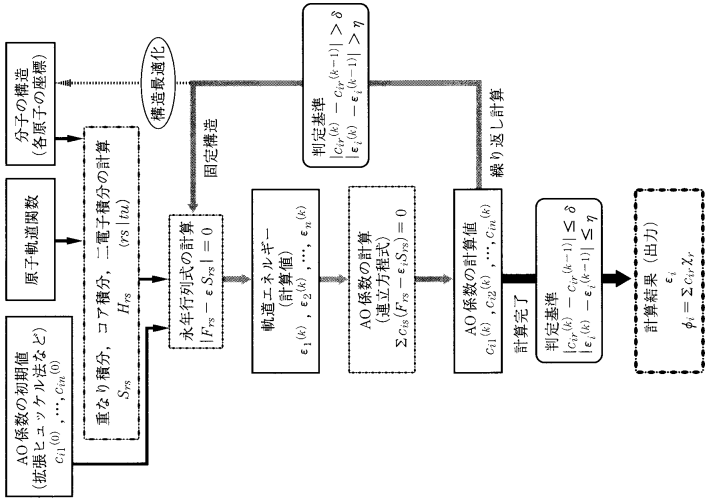
$$\Rightarrow \begin{vmatrix} F_{11}-\varepsilon & F_{12}-S_{12}\varepsilon & F_{1n}-S_{1n}\varepsilon \\ F_{12}-S_{12}\varepsilon & F_{22}-\varepsilon & F_{2n}-S_{2n}\varepsilon \\ & & \\ F_{1n}-S_{1n}\varepsilon & F_{2n}-S_{2n}\varepsilon & F_{nn}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$P_{rs} = 2\sum_{i}^{OCC} c_{ir}c_{is}$ ：密度行列を使うと

$$F_{rs} = H_{rs} + \sum_{t}\sum_{s} P_{tu}\left\{(rs|tu) - \frac{1}{2}(rt|su)\right\}$$

Comput. Chemistry

Self Consistent Field (SCF) 計算



Comput. Chemistry

ガウス関数型原子軌道の利点

スレーター関数(STO)とガウス関数(GTO)

$$\chi^{STO}{}_{1s} = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2}\exp(-\zeta r)$$

$$\chi^{GTO}{}_{1s} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}\exp(-\alpha r^2)$$

ガウス関数同士のかけ算

$$\chi^{G}{}_{A} = \left(\frac{2\alpha_A}{\pi}\right)^{3/4}\exp\{-\alpha_A(r - R_A)^2\}$$

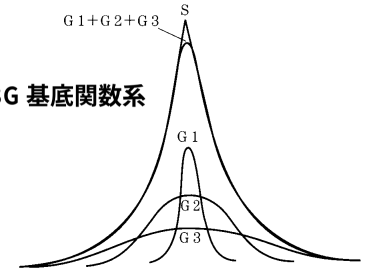
$$\chi^{G}{}_{B} = \left(\frac{2\alpha_B}{\pi}\right)^{3/4}\exp\{-\alpha_B(r - R_B)^2\}$$

$$\chi^{G}{}_{C} = \chi^{G}{}_{A} \times \chi^{G}{}_{B}$$

$$= \left\{\frac{2\alpha_A\alpha_B}{(\alpha_A + \alpha_B)\pi}\right\}^{3/4}\exp\left[\frac{-\alpha_A\alpha_B(R_A - R_B)^2}{\alpha_A + \alpha_B}\right]$$

$$\times \exp\left[-(\alpha_A + \alpha_B)\left\{r - \frac{\alpha_A R_A + \alpha_B R_B}{\alpha_A + \alpha_B}\right\}^2\right]$$

STO-3G 基底関数系



ガウス関数を足し合わせてスレーター関数を近似する（模式図）．3つのガウス関数G 1, G 2, G 3を足し合わせた短縮ガウス関数G 1 + G 2 + G 3はスレーター関数Sを近似できる

Comput. Chemistry

その他の半経験的分子軌道法

表 5.3　MINDO/3 法と MNDO 法

名　称		MINDO/3 法（Modified INDO/3 法）	MNDO 法（Modified Neglect of Diatomic Overlap 法）
行列要素	F_{rr}	$U_{rr} + 0.5P_{rr}(rr\|rr) + \sum_{s\neq r}^{A}[P_{ss}(rr\|ss) - 0.5P_{rs}(rs\|rs)] + \sum_{A\neq B}(P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB}$	$U_{rr} + \sum_{B} V^{B}{}_{rr} + \sum_{s\in(A)}P_{ss}[(rr\|ss) - 0.5(rs\|rs)] + \sum_{t,\in(B)}\sum P_{tu}(rr\|tu)$ （r, s は A 原子，t, u は他原子 B に属す）
	F_{rs}	同原子上の他の AO(s)：$-0.5P_{rs}(rs\|rs)$ 他原子 B 上の他の AO：$I_{rs} - 0.5P_{rs}\gamma_{AB}$	同原子上の他の AO(s)：$\sum_{B} V^{B}{}_{rs} + 0.5P_{rs}[3(rs\|rs) - (rr\|ss)] + \sum_{t,\in(B)}\sum P_{tu}(rr\|tu)$ 他原子 B 上の他の AO：$0.5S_{rt}(\beta^{A}{}_{r} + \beta^{B}{}_{t}) - 0.5\sum_{t\in(A)}\sum_{u\in(B)}P_{tu}(rs\|tu)$ （$\beta^{A}{}_{r}, \beta^{B}{}_{t}$ は元素の種類，AO の種類により決まるパラメーター）
U_{rr}		定数化	定数化
I_{rs}		$B_{AB}S_{rs}(I_r + I_s)$　（B_{AB} は原子 A と B で決まるパラメーター）	（使わない）
γ_{AB}		$e^2/[R_{AB}{}^2 + 0.25(e^2/g_A + e^2/g_B)]^{1/2}$ （g_A，g_B は原子 A，B の（$rr\|ss$）の平均値）	（使わない）
$(rr\|ss)$		定数化（g_{rs}）	定数化（g_{rs}）
$(rs\|rs)$		定数化（h_{rs}）	定数化（h_{rs}）
$(rs\|tu)$		無視，$(rs\|tu) = 0$	電荷を多重極に展開し，点電荷・双極子・四極子相互作用として反発エネルギーを近似計算（参考書［12］～［16］参照）
S_{rs}		スレーター型 AO で計算（ζ をパラメーター化）	
$E_{core}{}^{AB}$ [a]		$Z_AZ_B[\gamma_{AB} + (e^2/R_{AB} - \gamma_{AB})\exp(-\alpha_{AB}R_{AB})]$ （α_{AB} は調節パラメーター）	$Z_AZ_B(s^As^A\|s^Bs^B)[1 + f_{AB}\exp(-\alpha_AR_{AB}) + f_{AB}\exp(-\alpha_BR_{AB})]$ （α_A，α_B は調節パラメーター，A = N, O；B = H の場合は $f_{AB} = R_{AB}$，他の場合は $f_{AB} = 1$）
特　徴		標準分子の物理量を再現するように最適化されたパラメーター ζ，B_{AB}，α_{AB} を用いて計算を簡単化しているので，多くの有機分子に応用可能．MNDO，AM 1，PM 3 法が出てから使用頻度が減少	NDDO 近似をとっているので，MINDO 法に比べて，非共有電子対を持つ分子や芳香族分子の生成熱，C と N を含む分子中の結合角で好結果を与える

[a] 原子核と内殻電子を含む原子間反発項で電子の挙動に依存しない定数．SCF 計算で求められた電子エネルギー E_{el} に後で加算する

Comput. Chemistry

励起状態と配置間相互作用

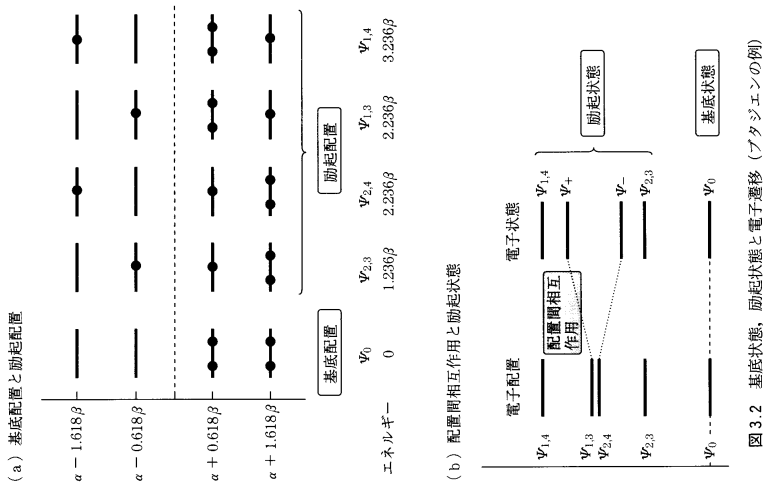
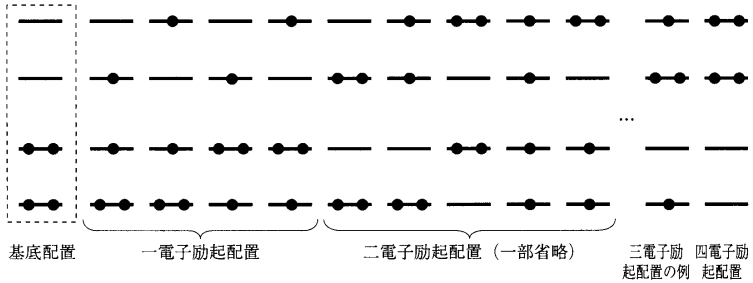


図3.2　基底状態，励起状態と電子遷移（プタジエンの例）

Comput. Chemistry

様々な電子配置



Comput. Chemistry

配置間相互作用を取り入れた計算

① 可能な電子配置をできるだけ全て書き出す（特に低エネルギーの配置はもれなく）

② 配置間相互作用の計算に取り入れる電子配置を選び出す

（a） 全ての電子配置を計算に取り入れるのが最良（しかし，小さい分子以外は配置数が多くなりすぎる）

（b） 不可能な場合は，多数ある電子配置の中から

（i） 電子配置の種類（一電子励起配置，二電子励起配置など）

（ii） 対称性

（iii） エネルギーの高さ

について制限を設けて選択する．

③ 電子配置の１次結合として電子状態 Φ を表す

$$\Phi_k = \underbrace{c_0\Psi_0}_{\text{基底配置}} + \underbrace{\sum_i c_i\Psi_{a\to b}}_{\text{一電子励起配置}} + \underbrace{\sum_{j>i} c_{ij}\Psi_{a\to b,c\to d}}_{\text{二電子励起配置}} + \cdots \qquad (5.26)$$

④ Φ_k のエネルギーと１次結合の係数（$c_0, c_i, c_{ij}, \cdots$）を求めるために，永年行列式を立てる

⑤ 各積分を計算して永年方程式を解き，エネルギーと波動関数を求める

Comput. Chemistry

閉殻系と開殻系

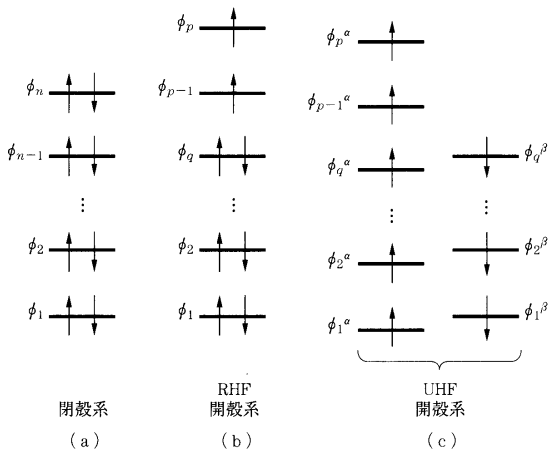


図5.4　RHF 法と UHF 法の違い

Comput. Chemistry

励起状態、カチオン、アニオン

表 5.1 励起状態とアニオン，カチオンのエネルギー

励起一重項状態	
全電子エネルギー	${}^1E_{i\to k}=E+\varepsilon_k-\varepsilon_i-J_{ik}+2K_{ik}$
遷移エネルギー	$\Delta E=\varepsilon_k-\varepsilon_i-J_{ik}+2K_{ik}$
励起三重項状態	
全電子エネルギー	${}^3E_{i\to k}=E+\varepsilon_k-\varepsilon_i-J_{ik}$
遷移エネルギー	$\Delta E=\varepsilon_k-\varepsilon_i-J_{ik}$
ラジカルイオン状態	
全電子エネルギー	${}^2E_i=E-\varepsilon_i$（i は SOMO）
イオン化エネルギー	$\Delta E=-\varepsilon_i$

（注） ここで，ε_i は式 (5.11) によって定義される軌道エネルギーである

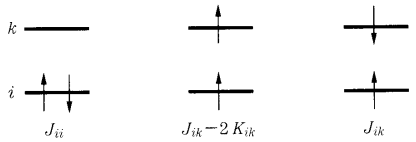


図 5.5 二電子反発積分の数え方

Comput. Chemistry

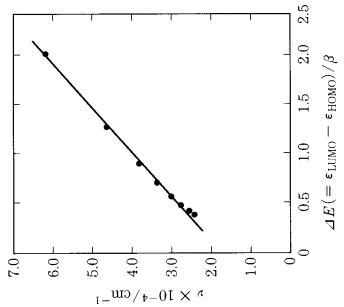
共役ポリエンの光吸収と遷移エネルギー

表 3.2 共役ポリエン $H(CH=CH)_nH$ の最長波長の紫外可視吸収の位置と，HMO 法で求めた HOMO と LUMO のエネルギー差[a]

n	λ_{max}/nm	ν_{max}/cm^{-1}	$\Delta E/\beta$
1	162.5	61500	2.000
2	217.0	46080	1.236
3	251	39750	0.890
4	304	32900	0.695
5	334	29940	0.569
6	364	27470	0.482
7	390	25640	0.418
8	410	24390	0.391
10	447	22370	

[a] n 個の原子から成る鎖状共役系の分子軌道エネルギーは次の一般式でも求めることができる．

$$\varepsilon_j=\alpha-2\cos\{j\pi/(n+1)\}\beta \qquad (j=1,\cdots,n)$$



Comput. Chemistry

電子スペクトルと半経験的MO計算

表 3.3 アセン類芳香族炭化水素の電子スペクトル[a]

化合物	吸収ピークの波長/nm〔波数/cm^{-1}〕		
	α (B_{3u}^+)	p (B_{2u})	β (B_{3u}^-)
ベンゼン	256〔37900〕(B_{2u})	203.5〔49100〕(B_{1u})	179〔55900〕(E_{1u})
ナフタレン	314〔31800〕	289 〔34600〕	221〔45200〕
アントラセン	—	378.5〔26400〕	252〔39700〕
ナフタセン	—	471 〔21200〕	274〔36500〕
ペンタセン	428〔23400〕	575.5〔17400〕	310〔32300〕

[a] p(B_{2u}) 吸収帯が $\Psi_{m,m+1}$ 状態への遷移に対応し，α(B_{3u}^+) 吸収帯が Ψ_- (=$(1/\sqrt{2})$ [$\Psi_{m,m+2}-\Psi_{m-1,m+1}$]) 状態に対応する

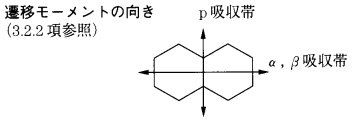
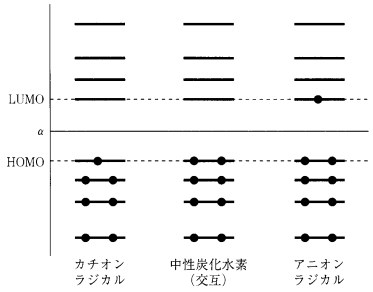


表 3.4 いくつかの π 系化合物の電子スペクトルの PPP 計算

化合物	最低励起エネルギー/eV (計算値)	紫外部吸収位置（実測値）	
		波長/nm	エネルギー/eV
m-ニトロアニリン	3.39	375	3.31
2,4-ジアミノニトロベンゼン	3.61	346	3.58
4-アミノアゾベンゼン	3.39	362	3.42
1-メトキシアントラキノン	3.35	380	3.26

Comput. Chemistry

アントラセンラジカルのスピン密度



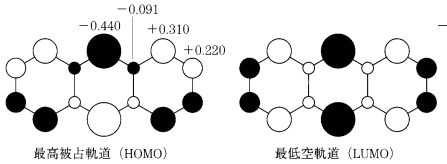


表 3.8 アントラセンのカチオンラジカルおよびアニオンラジカルのスピン密度と ESR 超微細分裂定数

位置 r	1	2	9
(a) HMO 計算値			
HOMO の係数	0.310	0.220	−0.440
スピン密度（$\rho_H=c_{HOMO}^2$）	0.096	0.048	0.193
(b) 超微細分裂定数（a_r/G）の実測値			
カチオンラジカル	3.11	1.40	6.65
〔式 (3.7) による ρ_H〕	0.138	0.062	0.295
アニオンラジカル	2.74	1.57	5.56
〔式 (3.7) による ρ_H〕	0.122	0.069	0.247

Comput. Chemistry

ラジカルの軌道係数とESR

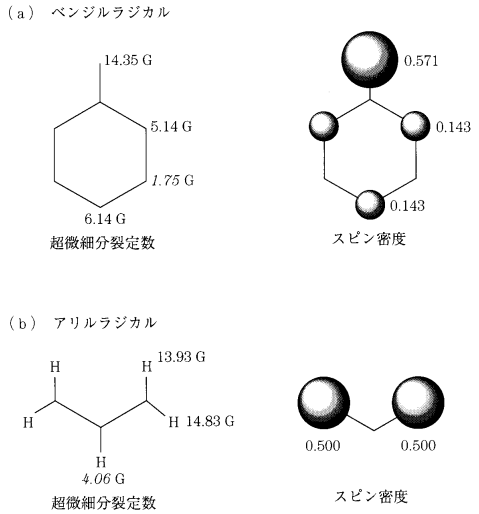


図 3.9 ベンジルラジカルとアリルラジカルの超微細分裂定数とHMO スピン密度

Comput. Chemistry

スピン軌道の考え方

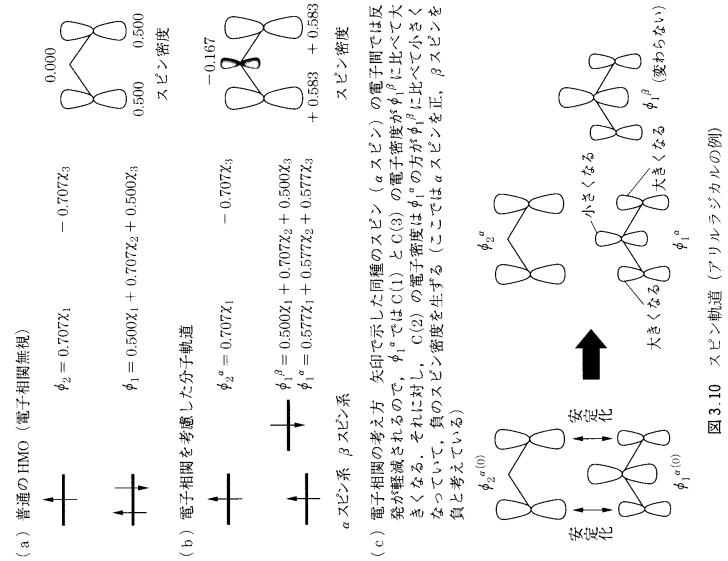
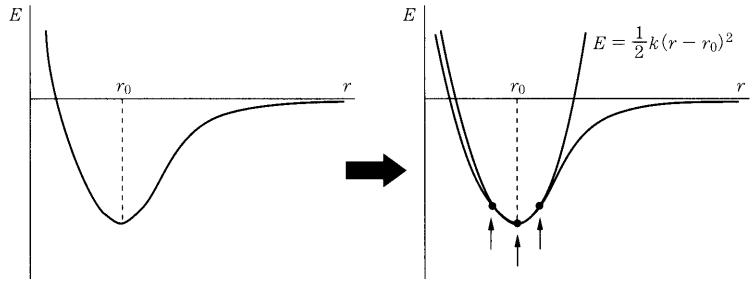


図 3.10 スピン軌道（アリルラジカルの例）

Comput. Chemistry

赤外吸収スペクトルの吸収位置



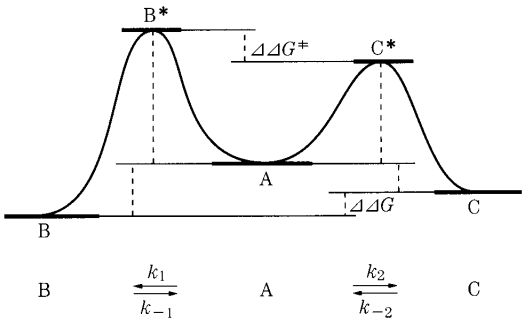
（a）分子変形のポテンシャルエネルギー（結合距離の関数として E を計算）

（b）エネルギー極小点付近の曲率から調和振動の力の定数を計算

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Comput. Chemistry

生成物支配の反応と速度支配の反応



・正逆の反応速度が極めて速い場合

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{(k_1/k_{-1})}{(k_2/k_{-2})} = \exp\left(\frac{-\Delta\Delta G}{RT}\right.$$

：生成物支配の反応

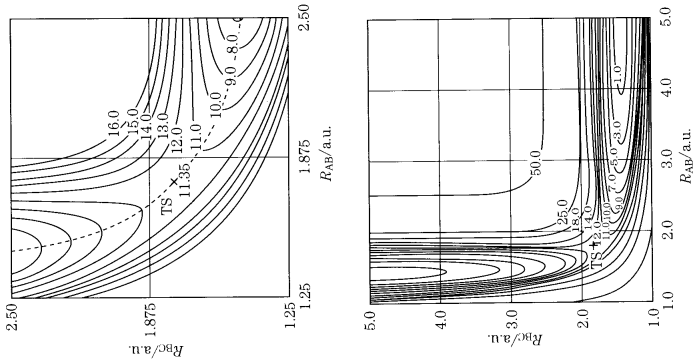
・逆の反応速度が極めて遅い場合

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{-\Delta\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

：速度支配の反応

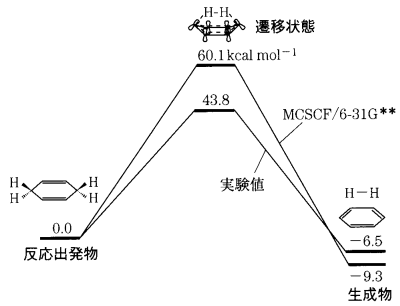
Comput. Chemistry

水素交換反応のエネルギー等高線



Comput. Chemistry

シクロヘキサジエンの脱水素反応



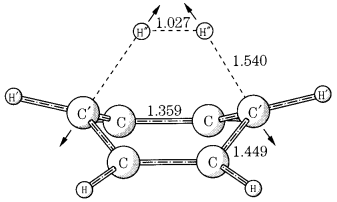


表 4.1 1,4-シクロヘキサジエンの協奏的脱水素反応の遷移状態および生成物の相対的エネルギー値/kcal mol^{-1}

基底関数系	基底関数の数	遷移状態（1）	生成物（$C_6H_6+H_2$）
STO-3 G	38	80.3	4.9
6-31 G	70	58.1	−14.3
6-31 G**	130	60.1	−9.3
実 験 値		43.8	−6.5

Comput. Chemistry

二酸化炭素の水和反応

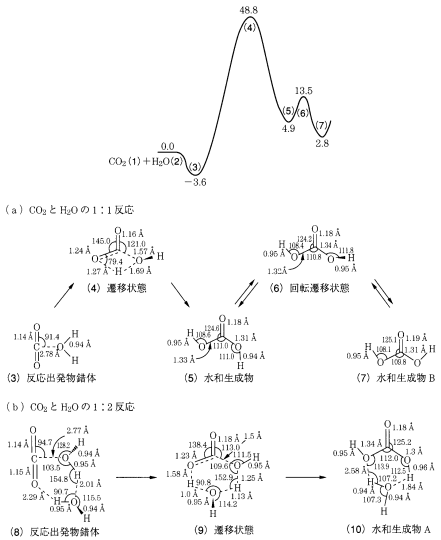


図 4.4 二酸化炭素の水和の反応経路のシミュレーションによる反応機構の解明とエネルギー障壁の評価（MP 4/6-31 G**//6-31 G** 計算による）

表 4.2 CO_2-H_2O 系の相対エネルギーとエネルギー障壁/kcal mol^{-1} [a]

基底関数系	炭酸の配座異性体 7	炭酸の配座異性体 9	錯体 3 の生成エネルギー（1＋2→3）	水和の活性化エネルギー（3→4）	回転障壁（5→7）
3-21G//3-21G			−8.0	49.0	8.4
6-31G//6-31G			−5.9	60.9	8.5
6-31G**//6-31G**			−3.3	64.7	8.8
MP 2/6-31G**//6-31G**			−3.6	51.4	9.1
MP 3/6-31G**//6-31G**			−3.7	53.2	8.9
MP 4/6-31G**//6-31G**	4.9	2.8	−3.6	52.5	8.6

[a] エネルギー値は H_2O ＋ CO_2 系を基準（0 kcal mol^{-1}）としている

Comput. Chemistry

求電子試薬と求核試薬

表 4.3 陽イオン試薬，陰イオン試薬，ラジカル試薬の実例

試薬の種類	試薬名と反応の種類
陽イオン試薬（求電子試薬）	硝酸，混酸，硝酸アセチル（NO_2^+）[ニトロ化] 分子状ハロゲン，次亜ハロゲン酸（Cl^+，Br^+ など）[ハロゲン化（塩素化，臭素化など）] 硫酸，発煙硫酸（SO_3）[スルホン化] 塩化アセチル，酸ハロゲン化物，カルボン酸無水物（RCO^+）[アシル化，フリーデル-クラフツ反応] ハロゲン化アルキル，アルコール，アルケン（R^+）[アルキル化，フリーデル-クラフツ反応]
陰イオン試薬（求核試薬）	アミン，アンモニア（RNH_2）[アミノ化] 金属アルキル（R^-M^+）[アルキル化] 金属アルコキシド，アルコール（RO^-）[アルコキシ化]
ラジカル試薬	アルキルラジカル（$R^\cdot$）[アルキル化] アリールラジカル（$Ar^\cdot$）[アリール化]

Comput. Chemistry

アズレンの位置による反応の違い

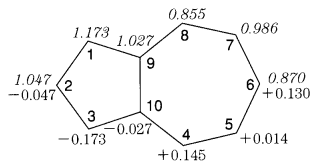
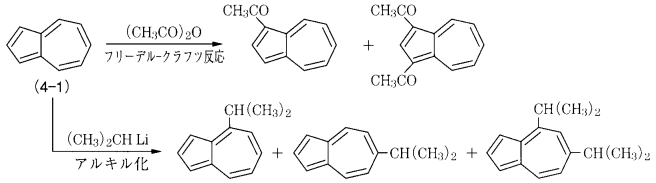


図 4.5　アズレンの π 電子密度および電荷分布．上半分に電子密度 q_r，下半分に電荷量 ζ_r を示す



Comput. Chemistry

置換ベンゼンのπ電子密度

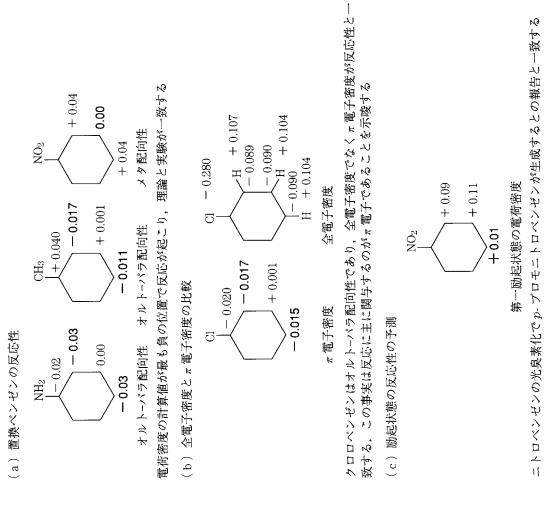
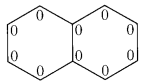


図 4.6　置換ベンゼンの反応性指数としての π 電子密度，ヒュッケル法による計算値，実験的には，電子密度の数値を太字で示した位置に反応が起こる．CH_3 基に対しては誘起効果を考慮したモデルで計算した値を引用した．クロロベンゼンの全電子密度は拡張ヒュッケル法による計算値である

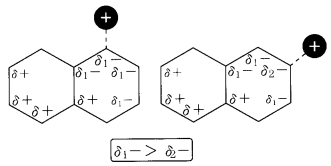
Comput. Chemistry

ナフタレンの動的分極率

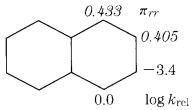
（a 1）孤立状態（静的状態）のナフタレン分子の電荷分布



（a 2）陽イオンが接近した状態（動的状態）のナフタレン分子の電荷分布　イオンと炭素原子の距離が等しいときに 1 位に誘起される負電荷（δ_1-）の方が 2 位に誘起される負電荷（δ_2-）より大きいので，陽イオンは 1 位に反応する



（b）自己原子分極率（π_{rr}，上半分）と反応性（反応速度の対数の相対値，下半分）

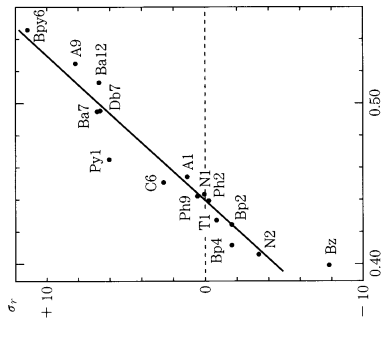


$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha_r}\right)(\delta\alpha_r) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_r^2}\right)(\delta\alpha_r)^2 + \cdots$$

$q_r = \dfrac{\partial E}{\partial \alpha_r}$ **：電子密度**　$\pi_{rr} = \dfrac{\partial^2 E}{\partial \alpha_r^2}$ **：自己原子分極率**

Comput. Chemistry

求電子置換反応と分極率



交互炭化水素の求電子置換反応速度の対数と分極率との直線関係．式 (4.4) から分かるように，自由エネルギーの変化量は速度の対数に比例する．従って，分極率 π_{rr} のようにエネルギーに比例する量との相関関係を調べるには，反応速度の相対値の対数 $\sigma_r (= \log(k_r/k_{\alpha\text{-naph}}))$ と比較する．ここで，原子 r の自己原子分極率を π_{rr}，その原子上での求電子置換反応速度を k_r，基準として選んだナフタレンの 1(α) 位の求電子置換反応速度を $k_{\alpha\text{-naph}}$ とする．図中の Bz はベンゼン，N はナフタレン，Bp はビフェニル，T はトリフェニレン，Ph はフェナントレン，A はアントラセン，C はクリセン，Py はピレン，Ba はベンゾ [a] アントラセン，Db はジベンゾ [a, h] アントラセン，Bpy はベンゾ [a] ピレンを示し，それに続く数字は反応位置を示す

Comput. Chemistry

求電子置換反応と活性/不活性カチオン

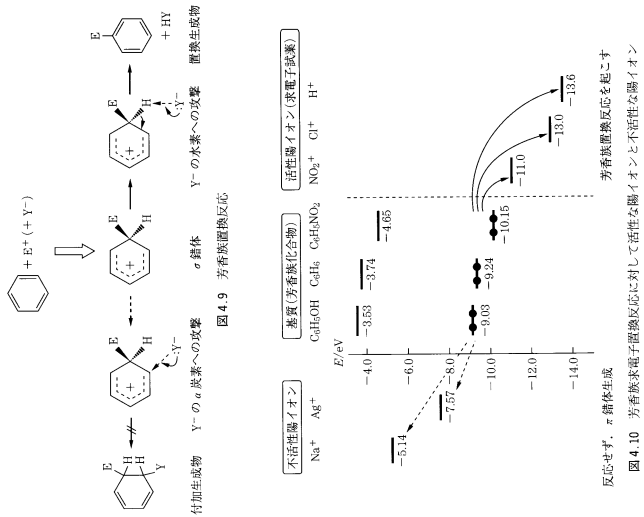
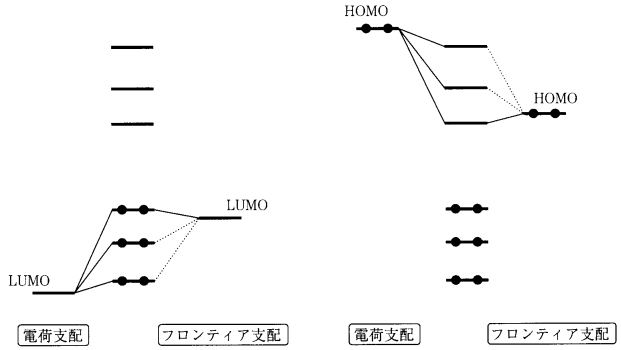


図 4.9　芳香族置換反応

図 4.10　芳香族求電子置換反応に対して活性な陽イオンと不活性な陽イオン

Comput. Chemistry

フロンティア支配の反応と電荷支配の反応

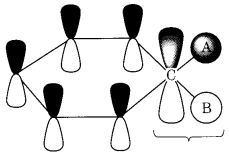


（a）求電子反応　（b）求核反応

図 4.12　フロンティア支配の反応と電荷支配の反応

Comput. Chemistry

超共役とSuperdelocalizability



$$S_r^+ = 2\sum_i^{occ} \frac{c_{ir}^2}{\lambda_i}$$

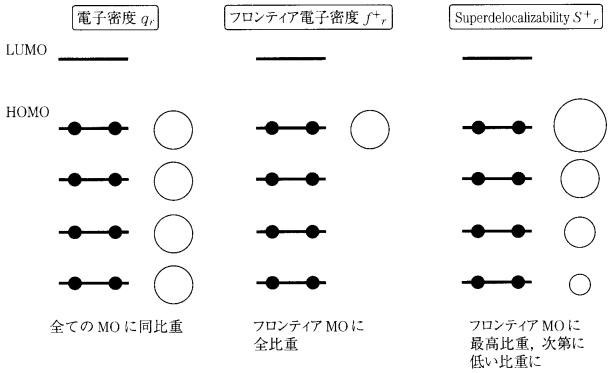
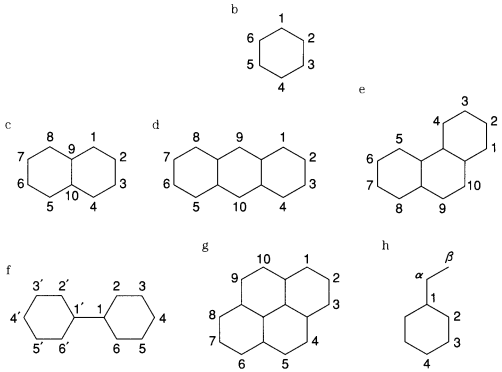


図 4.14　反応性指数としての電子密度，フロンティア電子密度，superdelocalizability の比較

Comput. Chemistry

交互炭化水素の反応性指数



(a)　交互炭化水素[a]

炭化水素	位置	π_{rr}	F_r	f_r	S_r	L_r
ベンゼン[b]		0.398	0.399	0.333	0.833	2.536
ナフタレン[c]	1	0.443	0.453	0.362	0.994	2.299
	2	0.404	0.404	0.138	0.873	2.460
アントラセン[d]	1	0.454	0.459	0.193	1.072	2.25
	2	0.411	0.409	0.047	0.922	2.40
	9	0.526	0.520	0.387	1.312	2.013
フェナントレン[e]	1	0.439	0.450	0.231	0.977	2.318
	2	0.403	0.403	0.004	0.860	2.498
	3	0.409	0.408	0.148	0.893	2.454
	4	0.429	0.441	0.110	0.939	2.366
	9	0.442	0.452	0.344	0.997	2.299
ビフェニル[f]	2	0.424	0.436	0.179	0.910	2.400
	3	0.396	0.395	0.039	0.834	2.544
	4	0.411	0.412	0.317	0.891	2.447
ピレン[g]	1	0.466	0.468	0.272	1.115	2.190
	2	0.395	0.393	0.000	0.829	2.55
	4	0.445	0.452	0.175	1.025	2.28
スチレン[h]	2		0.443	0.170		2.37
	3		0.394	0.098		2.54
	4		0.414	0.259		2.42
	α		0.415	0.259		2.42
	β		0.821	0.683		1.703