

工学博士福井謙一君の「共役化合物の電子状態と化学反応に関する

研究」に対する授賞審査要旨

福井謙一君は京都大学工学部燃料化学科の教授で、夙に量子力学に関して研究し、そのフロンティア電子理論は福井理論として国の内外に知られて居り、有機化学反応の理論に新局面を拓いたものである。

およそ共役化合物の如き不飽和結合をもつ有機化合物は、共通の特徴として分子内に可動性電子、即ちパイ電子を有する。このパイ電子の作用により物理的及び化学的の重要な性質が支配される。有機化合物の大部分はパイ電子を有するものであるから、その電子状態と化学反応性を研究することは、有機化学の根幹と見ることが出来る。またこのことは化学工業及びその他の産業、ならびに他の實際面に深い関係をもつものである。

量子力学の発達以来、パイ電子を量子力学的に取り扱つた有機反応理論は、従来諸外国に於ても多くの学者に依て行われている。そして置換基を有する芳香族化合物または特別の化合物の置換反応性に関しては、或る程度の解釈がなされたが完全ではなかつた。殊に置換基のない芳香族化合物の炭素原子の反応性に関する諸家の理論は、多くの欠点を伴い、従て実験結果と一致を見ない場合が多かつた。かくして従来の多くの学説は分子軌道法に移るに至つた。殊に一九三一年に Hückel が提唱した LCAO・MO 法により同氏がベンゼンのモノ置換体の置換反応を論じたのを初めとし、最近十年間に著しい発達を来たした。この LCAO・MO 法は、原子軌道の一次結合 (Linear Combination of Atomic Orbital) で分子軌道 (Molecular Orbital) を導く方法で、これにより共役化合物のパイ電子状態を

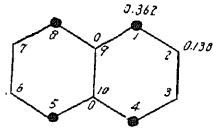
知ることができる。

(1) フロンティア電子理論

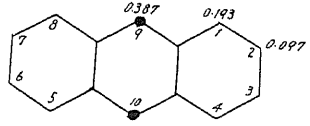
一九五二年以来、福井謙一君は、この分子軌道法により芳香族炭化水素分子の各軌道に存在するパイ電子の挙動を別々に研究した結果、求電子的置換反応、または求電子的ラジカル反応の起り易い分子内の位置は、常に最高被占エネルギー準位（パイ電子で占有された軌道のうち最高のエネルギー準位の軌道）にあるパイ電子の密度の大なる場所であることを見出した。換言すれば、最もエネルギーの高い分子軌道にあるパイ電子の密度を芳香族炭化水素分子の各の炭素原子に就て、上記の分子軌道法により計算して見ると、その密度の大なる場所ほど、実験的に反応性の大なる場所に一致することが見出された。しかるに従来の理論はパイ電子全部を同様に取り扱つたため、その理論の結果は必ずしも実験結果と一致しなかつたのである。福井君の理論は従来の理論と異り、特定の軌道にあるパイ電子のみを考え、これを他のパイ電子と区別して取り扱つた点に於て独創的のものと云える。福井君はこれにフロンティア電子 Frontier Electron なる名称を提出し、この名称は現在世界各国で広く用いられている（論文1）。

さらに福井君のフロンティア電子理論は上記の求電子的反応ばかりでなく、求核的反応の場合には最低空準位、ラジカル反応の場合には、最高被占準位と最低空準位とをとり、その特定軌道にあるパイ電子をフロンティア電子とした。これによりすべての反応についてフロンティア電子密度の大きい場所ほど反応性に富むことになり、この理論の結果はすべての実験結果と例外なく一致することが立証された（論文4）。

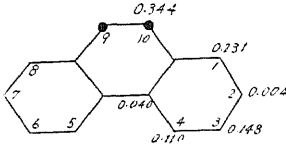
次に数多くの結果のうち、フロンティア電子密度と求電子的置換反応の実験結果の教例を示す。（・印は反応し易



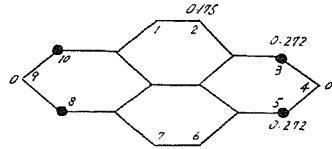
ナフタリン
1-F, Cl, Br, NO₂, SO₃H
2, 4-quinone



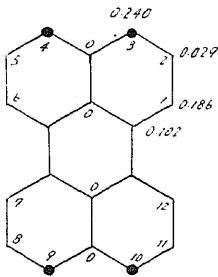
アントラセン
9-Cl, Br, NO₂
9, 10-quinone



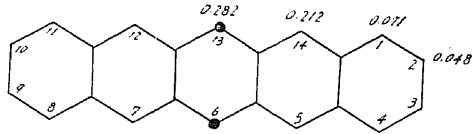
フェナントレン
9-Br, NO₂, SO₃H
9, 10-quinone



ピレレン
3, 5, 8, 10-tetraCl
3, 5, 8-triBr
3, 8-quinone
3, 10-quinone



ペリレン
3, 9-diCl, Br, SO₃H
3, 4, 9, 10-tetraCl, NO₂
3, 9-quinone
3, 10-quinone



ペンタセン
6, 13-quinone

(2) シグマ電子系の分子軌道法的取扱

不飽和化合物には、パイ電子の外に炭素原子などを結合するシグマ電子がある。従来の反応理論ではこのようなシグマ電子結合を考慮に入れなかつた。その理由は、従来シグマ電子が局在性のものであることが強調されており、これを分子全体の立場から考えられなかつたこと、及びシグマ電子系の計算がパイ電子系にくらべて遙かに複雑であるからであつた。しかるに福井君は、このシグマ電子系化合物の取り扱いに分子軌道法を用いて研究を進めた。

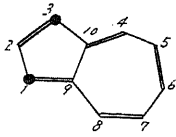
福井君は共役化合物について、シグマ電子から成る部分とパイ電子から成る部分とを別けて考え、そのシグマ電子系のエネルギー変化を分子軌道法により計算して見ると、その最低被占軌道即ち第一番目の準位（性質上シグマ軌道）は、反応が或る程度に進んだ時、一つの極大値をとることが判つた。この状態を福井君は遷移状態 Transition State に相当するものとした。そしてこの状態の附近では第二番目の準位の軌道は、反応の途中でも余り変らない。そして共役系内のパイ電子の軌道と大体に対称的になること、換言すれば或る程度のパイ軌道の特性を具えていることが認められた。従つてこの準パイ軌道 (Quasi-Orbital) は共役系に已に存在するパイ電子の軌道との間に共役が起ることになる。福井君はこれをある種の超共役 Hyperconjugation と名付けた。この超共役の結果として電子の移動がおこり全体の系は共役安定化によりエネルギーの低下を来たし、その低下が大なるほど遷移状態のエネルギーが低くなり、反応の活性化エネルギーが低下する。従つて反応の容易さはこのエネルギーの低下の程度により表わされる。即ち低下の大なるほど反応し易い。何となればすべて化学反応は反応前後のエネルギー差の大なる所に起り易いからである。そして福井君は、この超共役によるエネルギー低下を超共役エネルギー Hyperconjugation Energy と

定義し、その大きさを近似的に代表する量を摂動論を適用して導いた。この量を Superdelocalizability (S_p で示す)と名付けこれが反応性指数となる。実験との比較研究の結果、この量 (S_p) は一つの被置換化合物の分子内の、どの位置が最も反応し易いかを示すばかりでなく、異なる分子の反応性の大小の比較をも容易ならしめることを明らかにした(論文35、36、48、綜説7)。

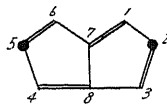
同時にこの量に最も大きく関係するものは、フロンティアパイ電子密度の値であり、 S_p の大なるところがフロンティア電子密度の大なるところと一致する。このことは福井君のフロンティア電子理論に物理的根拠を与えたものである。これによりフロンティア電子密度の大小が反応性の大小と平行することが理論的に明らかにされたのである(論文6)。

(3) 非交互炭化水素の反応性

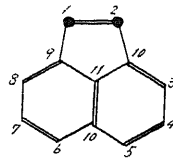
従来普通に取り扱われているパイ電子化合物は交互炭化水素 Alternant Hydrocarbon 即ち奇数員環を含まない炭化水素(例えばベンゼン、ナフタリン、ブタジエンその他の誘導体)であるが、その反応性を論ずるにあたり、フロンティア電子理論と従来法に依つた場合と著しい差異がない結果になる場合がある。このことを福井君は数学的にその然る所以を解明している。然るに非交互炭化水素 Non-alternant Hydrocarbon 即ち奇数員環を含む炭化水素(例えばアズレン、ペンタレン、フルオランテン、アセナフチレンなど)に於ては、福井君のフロンティア電子密度及び Superdelocalizability はそれらの反応性に関する実験結果と常に完全に一致するが、従来法では説明が出来ない。このことは福井理論の優秀性を立証するものである。



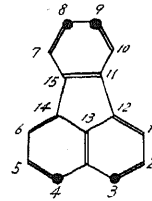
アズレン



ペンタレン



アセナフチレン



フルオランテン

上の例は、非交互炭化水素と求電子試薬との反応性に関しフロントリア電子密度、または S_r の大きい位置 (・) で示す。数字は位置の番号) を示すものである。

即ちアズレンではフロントリア電子密度も S_r もその値は、1、3の位置が最大であり、ペンタレンでは2、5の位置が最大、アセナフチレンでは1及び2が最大、フルオランテンでは3、4、8、9が比較的大であり、これらの位置で反応が起り易いことを示し実験結果と一致するが、全パイ電子密度の如き他の方法では説明し得ない(論文46)。

福井理論に於けるフロントリア電子密度及び Superdelocalizability (S_r) は共役化合物の置換反応に於ける重要な指数なることが証明されたが、これは附加反応にも同様に適用し得ることが証明された。福井君はヘキサトリエン、ブタジエン、スチレン、スチルベン、アントラセン、フェナントレンなどに就いて理論上の予言と実験との一致を証明している。即ち最も反応し易い予言位置としてヘキサトリエンでは、1,2:1,4:1,6、ブタジエンでは、1,2:1,4、アントラセン及びフェナントレンでは、9,10が見出されたが、これらは実験結果と全く一致している(論文47)。

(4) フロントリア電子理論と重合反応

福井君はフロントリア電子理論を重合反応にも応用した。現在有機化学工業に於て最も顕著な発達を遂げつつあるものは、重合反応を応用したもので、即ち単量体 Monomer を

重合して多量体 Polymer 即ち高分子化合物とする反応である。

現今に於ける合成高分子は一種類の単量体の重合による単重合と、二種類以上の単量体の重合による共重合によつて得られる。この場合に各の単量体がラジカルにより、またはイオンにより附加し重合する。そしてパイ電子を有するビニル化合物の附加重合反応は、福井君によりフロンティア電子理論が最もよく適用された例である。

この種の重合反応には主として開始 (Initiation)、成長 (Propagation)、及び停止 (Termination) の過程がある。このうちで最も重要なものは成長過程である。開始過程に於て生じたラジカルが単量体、例えば塩化ビニル単量体に附加して塩化ビニル単量体ラジカルが生成し、これに新たに塩化ビニル単量体が附加して二量体ラジカルが生成し、これにまた単量体が附加して三量体ラジカルが生成し、かくして多量体ラジカルに、また単量体が附加し、この繰り返により高分子に成長する。これらの過程に於ける分子連鎖の変化及び機構に関しては、従来多くの実験により概ね解明されているが、理論的研究は極めて稀れであり、殊に分子軌道法的研究は皆無である。このような成長過程では反応物質である単量体のパイ電子系と試薬（これもパイ電子系）である多量体ラジカルのパイ電子系との間のパイ軌道の共役に基づく安定化エネルギーが重要になる。福井君らは多量体ラジカルと単量体との間のパイ軌道の重なりによる共役安定化エネルギーを計算し、そのエネルギーが附加反応の活性化エネルギーを支配する最も重要な因子であるとした。このことは前に記した共役化合物の置換反応の考察に於て共役安定化エネルギーの大小が反応性の尺度となるとしたフロンティア電子理論の場合と同じである。また附加反応の最も起り易い位置を示す指数としてフロンティア電子密度によるべきを示し、これに基いて重合反応の各過程に関し説明を与えている。

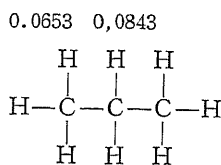
またブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニルなどの如きビニル単量体の単独重合は、ラジカル重合に属するものであるが、福井君はそのビニル単量体の反応性を計算し、その大きさの順序に附加し成長することを明かにし、これにより頭尾重合、即ち Head to Tail 型の附加重合の形式が最も起り易いことを理論的に極めて明快に説明した(論文6、7、19)。またスチレンと無水マイレン酸などの単量体を共重合させる場合に、生成する多量体中に各の単量体が交互に配列される特殊の重合も説明された(論文7)。このことは従来の実験方法では説明し得なかつたことである。

また停止過程では、主としてラジカル同志が反応して不活性となるものであるが、その反応の容易さを示す尺度として共役安定化エネルギーが重要なことを明らかにした。

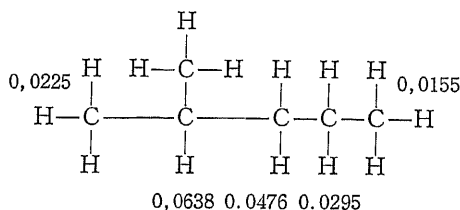
この外にフロンティア電子理論は、多くの重合反応に適用されている。例えば最近イタリアの Natta 教授らの開発した立体特異性重合反応 Stereospecific Polymerization の機構に関しても福井君らにより初めて理論的に取り扱われている(論文29)。

(5) フロンティア電子理論と石油化学及び石油精製

近時目覚ましい発展を示している石油化学工業に於ては、その原料として石油精製工場に於ける廃ガス、天然ガス、またはナフサ分解ガスを使用するが、これらに含まれるオレフィン炭化水素、芳香族炭化水素などに関する電子状態と化学反応性に就ては、已に前記した通りであるが、福井君は以上の外に石油類の主成分をなすところの飽和炭化水素に就て分子軌道法により電子状態を研究し、共役化合物の場合のシグマ電子系にフロンティア電子理論を応用



プロパン



2-メチルペンタン

したと同様の方法を飽和化合物の場合に適用し、特に炭素・炭素間、及び炭素・水素間のシグマ結合に関して反応性指数を導いた（論文48）。

即ち飽和炭化水素の反応に於て、その遷移状態に於ける飽和炭化水素と試薬との間におこる電子移動によりエネルギーの安定化を表わす量、即ちシグマ安定化エネルギーの量として反応性指数 Delocalizability (D_r を示す)を、前述の Superdelocalizability を導いたと全く同じ数学的手続きで導いた。そしてこの D_r とフロンティア電子密度とが並行であることを明らかにした。これにより例えば水素引き抜き反応に於て、各種ラジカルにより飽和炭化水素の、どの位置の水素が、どんな順序で引き抜かれるかなどの判定を可能にした。これによりフロンティア電子密度、または D_r の大きさによりパラフィン族炭化水素の反応性はメチル基、メチレン基、メチン基の順序により後者ほど大なることを証明した（論文48、58）。上はプロパン及び2-メチルペンタンのフロンティア電子密度を示したものである。

この外に飽和炭化水素の誘導体（例えばハロメタン、アルキルアルコール、エーテルなど）の各の位置の水素原子の反応性が判り、また水素原子の引き抜きばかりでなく、他の原子、例えばハゲロン炭化水素のハゲロンの引き抜き反応にも福井理論が適用された。斯くして飽和炭化水素の反応性はフロンティア電子密度、または D_r の値で比較し

得ることを可能にした。

更に石油精製工業に於て最も主要な熱分解法、または接触分解法に於て飽和炭化水素の、どの炭素・炭素結合が切断され易いかは重要な問題であるが、福井君はブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの正パラフィン族炭化水素に就てフロンティア電子密度から算出した切断確率と実験結果とが大体に一致することを認めた(論文68)。

これを要するに、福井君のフロンティア電子理論、及び化学反応性に関する研究は、共役化合物及び不飽和化合物に於ける共通な可動性電子、即ちパイ電子を全部同様に取り扱つた従来の学説と異り、特定の軌道、即ち福井君の命名せるフロンティア軌道にあるパイ電子のみを考え、分子軌道法 LCAO・MO により計算し、その密度の大なる場所が分子中の最も反応が起り易い位置であることを立証し、またこれらのパイ電子と共に存在するシグマ電子系の取り扱いに初めて分子軌道法を適用する途を拓き、これにより遷移状態に於てシグマ電子軌道が、或る程度のパイ電子軌道の特性を備えていることを見出し、原系のパイ軌道と超共役が起り、そのエネルギー低下を近似的に表わす量として Superdelocalizability を導き、これがフロンティア電子密度と並行することを認め、以てフロンティア電子密度と化学反応性とが並行することの理論的根拠を与えた。また福井理論は置換反応、附加反応、及び重合反応に適用され、例外なく実験結果との一致を見た。また福井君の理論は求電子的反応ばかりでなく、求核的反応、ラジカル反応の場合にもフロンティア電子の意義を定め、以てすべての反応に於てフロンティア電子密度の大なる場所ほど反応性に富むことを立証した。更に進んでこの理論は飽和炭化水素の電子状態と化学反応性にも及ぼされ、その指数として

Delocalizability なる量が導かれ、これがフロンティア電子密度と並行することが立証された。斯くして福井君のフロンティア電子理論は、有機化学反応理論に新局面を拓いたものというべく、従来多くの理論の場合と異り、例外なく実験結果と一致することは注目値する。

この理論はアメリカ物理学会及び日本化学会の機関誌などに多く報告され、また一九五三年に我が国に開かれた国際理論物理学会議に於て、シカゴ大学の Mulliken 教授、オクスフォード大学の Coulson 教授及び福井君により紹介発表された。それ以後に福井君らの研究は著しい数を増している。そして現在福井君のフロンティア電子理論として世界的に知られている。福井君の内外に発表せる研究論文は現在まで六十八篇、及び綜説十三篇に達し、また福井君らの研究を引用せる海外の論文は五十二篇の多きに及んでいる。

福井君の上記の有機反応論は、単に実験事実を理論的に解明するばかりでなく、その段階を超えて反応位置の予言、または反応機構の新展開に進み得べく、このことは化学工業及びその他の実際方面にも関係を有し、その進歩に重要な指針と寄与とを与えるものと考えられる。

論文
番号

発 表 論 文

1. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, *Journal of Chemical Physics*, 20, 722-725 (1952).
2. A Free-Electron Model for Discussing Reactivity in Unsaturated Hydrocarbons, *Journal of Chemical Physics*, 21, 174-176 (1953).

3. Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic and other Conjugated Molecules, *Journal of Chemical Physics*, **22**, 1433-1442 (1954).
4. Chemical Reactivity of the π -Electron System, Symposium on Molecular Physics, Nikko, International Conference on Theoretical Physics (Sept. 1953), Maruzen Co., (Tokyo), P. 41-42 (1954).
5. Molecular Orbital Theory of Reactivity in Radical Polymerization, Part I, *Journal of Polymer Science*, **14**, 312-314 (1954).
6. Molecular Orbital Theory of Reactivity in Radical Polymerization, Part II, *Journal of Polymer Science*, **20**, 537-550 (1956).
7. Electronic Structure and Carcinogenic Activity of Aromatic Compounds I, Condensed Aromatic Hydrocarbons, *Cancer Research*, **15**, 233-239 (1955).
8. Theory of Substitution in Conjugated Molecules, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **27**, 423-427 (1954).
9. Interrelations of Quantum-Mechanical Quantities Concerning Chemical Reactivity of Conjugated Molecules, *Journal of Chemical Physics*, **26**, 831-841 (1957).
10. MO-Theoretical Approach to the Mechanism of Charge Transfer in the Process of Aromatic Substitutions, *Journal of Chemical Physics*, **27**, 1247-1259 (1957).
11. Molecular Orbital Theory of Reactivity in Ionic Polymerizations, *Journal of Polymer Science*, **26**, 311-321 (1957).

12. Electronic Structure and Auxin Activity of Benzoic Acid Derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 2267-2270 (1958).
13. Expansion Formulae of Secular Determinant in Simple LCAO MO Treatment of Aromatic Hydrocarbons, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **32**, 450-451 (1959).
14. Density Matrix in Simple LCAO MO Method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **32**, 452-454 (1959).
15. Novel Perturbation Theory in Simple LCAO Treatment of Conjugated Molecules, *Method of Perturbed Secular Determinant*, *Journal of Chemical Physics*, **31**, 287-293 (1959).
16. Theoretical Considerations on the Mechanism of Stereospecific Cationic Polymerization in Homogeneous Systems, *Journal of Polymer Science*, **39**, 487-492 (1959).
17. Localization Energy With Electronic Interaction, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **32**, 1015-1019 (1959).
18. LCAO SCF Calculation on Anthracene and Reactivity Indexes in SCF Method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **32**, 853-857 (1959).
19. Electronic Structure and Carcinogenic Activity of Conjugated Compounds, Substituted Aromatic Hydrocarbons, Heteroaromatic Compounds and Azo Compounds, *Gann*, **51**, 67-81 (1960).
20. Electronic Structure and Antifungal Activity of Quinoline and Pyridine-N-oxide Derivatives, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **33**, 122-123 (1960).

21. Electronic Structure and Anti-tumor Activity of Stilbene Derivatives, *Gann*, **50**, Suppl., 25-27 (1959).
22. A Molecular Orbital Treatment of Phosphate Bonds of Biochemical Interest. I. Simple LCAO MO Treatment, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **33**, 1214-1219 (1960).
23. Charge Transfer Mechanism of Reaction of Conjugated Molecules, *Journal of Chemical Physics*, **32**, 1743-1747 (1960).
24. A Further Study of Simple LCAO MO Perturbation Treatment of Conjugated Molecules, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **33**, 963-973 (1960).
25. A Molecular Orbital Theory of Saturated Compounds. I. Ionization Potential and Bond Dissociation Energy, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **33**, 1197-1200 (1960).
26. A Molecular Orbital Theory of Saturated Compounds. II. Chemical Reactivity in Nucleophilic Substitution, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **33**, 1202-1204 (1960).
27. Electronic Structure and Nicotine-like Stimulant Activity in Choline Phenyl Ethers, *Science*, **132**, 86-89 (1960).
28. Molecular Orbital Theory of Reactivity in Non-Alternant Hydrocarbons, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 36-40 (1961).
29. Theoretical Reactivity Index of Addition in the "Frontier Electron Theory," Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 230-232 (1961).
30. "Frontier Electron Density" in Saturated Hydrocarbons, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**,

- 442-445 (1961).
31. An LCUAO Treatment of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 712-714 (1961).
 32. A UAO Treatment of the van der Waals Force, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 747-749 (1961).
 33. A Molecular Orbital Treatment of Triallyl Isocyanurates and Related Allyl Esters, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 851-854 (1961).
 34. A Simple Reactivity Index for Alternant Hydrocarbons, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 933-939 (1961).
 35. A New Quantum-mechanical Reactivity Index for Saturated Compounds, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 1111-1115 (1961).
 36. An Attempt to Discuss Reactivities of Excited Molecules by the Molecular Orbital Method, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 1178-1184 (1961).
 37. A Theoretical Treatment of Molecular Complexes. I. Silver-Aromatic Hydrocarbon Complexes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, 1076-1080 (1961).
 38. An NBMO Method of Saturated Compounds, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **35**, (1962)
 39. MO Interpretation of Some Physico-chemical Properties of Alkyl Compounds. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **35** (1962).

40. A Theoretical Treatment of Molecular Complexes. II. Iodine-Aromatic Hydrocarbon Complexes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, (1961).
41. σ -Electronic Structure in Conjugated Systems, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **34**, (1961).
42. Frontier Electron Theory and Its Biochemical Applications, Selecta Chimica, **21**, (1962).
43. 飽和化合物の単純 LCAO MO 近似について, Progress Reports on Electronic Processes in Chemistry, **3**, 55-73 (1961).