

有機物質工学第二 (石田)

【1】化学反応とフロンティア軌道論

福井のフロンティア軌道論により、実に多くの反応の選択性を説明できる。

求電子攻撃を受けやすい部位は HOMO の係数の大きなところ
求核攻撃を受けやすい部位は LUMO 係数の大きなところ

ブタジエンの Br₂ 付加反応における、1-位への付加による反応開始。

有機化学によると：アリルカチオンの安定性。

量子化学によると：1,4-位の HOMO の係数が大きい。

水酸基は、o, p- 配向性をもつ。

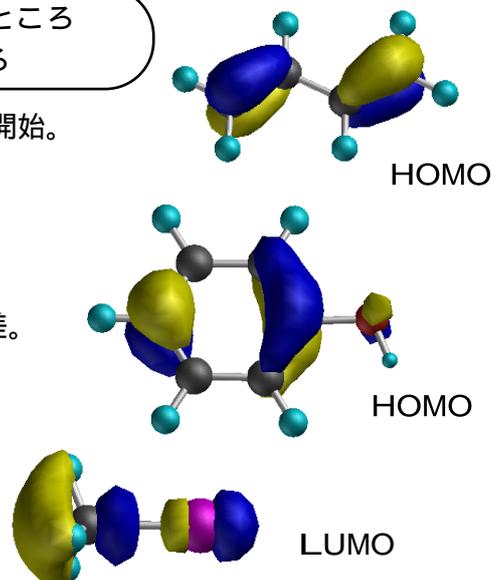
有機化学：フェノールの求電子付加中間体カチオンの安定性の差。

量子化学：フェノールの o, p-位の HOMO の係数が大きい。

ヨードメタンへの S_N2 背面攻撃。

有機化学：5 配位遷移状態のための立体的制約。

量子化学：C-I 結合の C 背面に LUMO の係数が大きい。

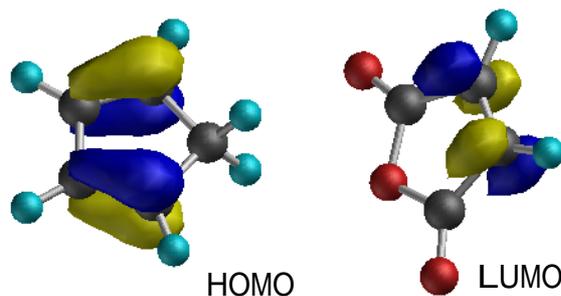
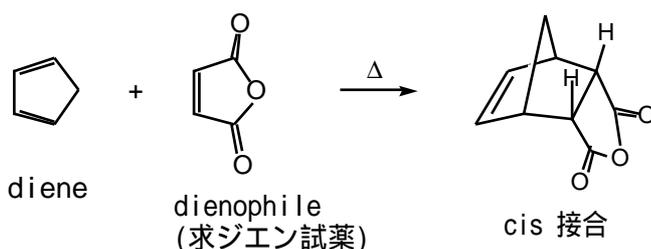


反応原系の電子状態で反応選択性を議論することには危険性もある（有機化学では、遷移状態ないしはそれに近い反応中間体の安定性を比較することが常道）。

【2】Woodward-Hoffmann 則

古典的にはまったく説明できなかったものが、量子化学によって初めて解決された反応もある。その代表的な例を下に示す。Woodward と Hoffmann は「対称許容」と「対称禁制」による解釈が種々の協奏反応に普遍的に成り立つことを明らかにした。反応に関与する電子の数が、 $4n$ か $4n+2$ であるかによって、反応の選択性が交互に入れ替わる。すなわち、単純な幾何学に支配されていることがわかる。

Diels-Alder 付加反応 ([4+2] 環化付加反応の 1 例)



この反応では、新しい 2 つの C-C 結合は完全に同時に生成する（協奏的反応という）。化学結合を生成するには、(1) 軌道の対称性が一致して軌道同士の重なりがあること、(2) 2 つの軌道エネルギーが近接すること、が必要条件である。(1) を理解するためにはジエンはブタジエン、ジエノフィルはエチレンのように簡略化して、それぞれの HOMO, LUMO を描かせればよい。【3】が助けになるだろう。ジエノフィルに電子求引基が備わっている場合にこの反応が容易に進むという実験事実は、求ジエン試薬の LUMO のエネルギーを低下させて (2) の条件を満足させることに対応する。

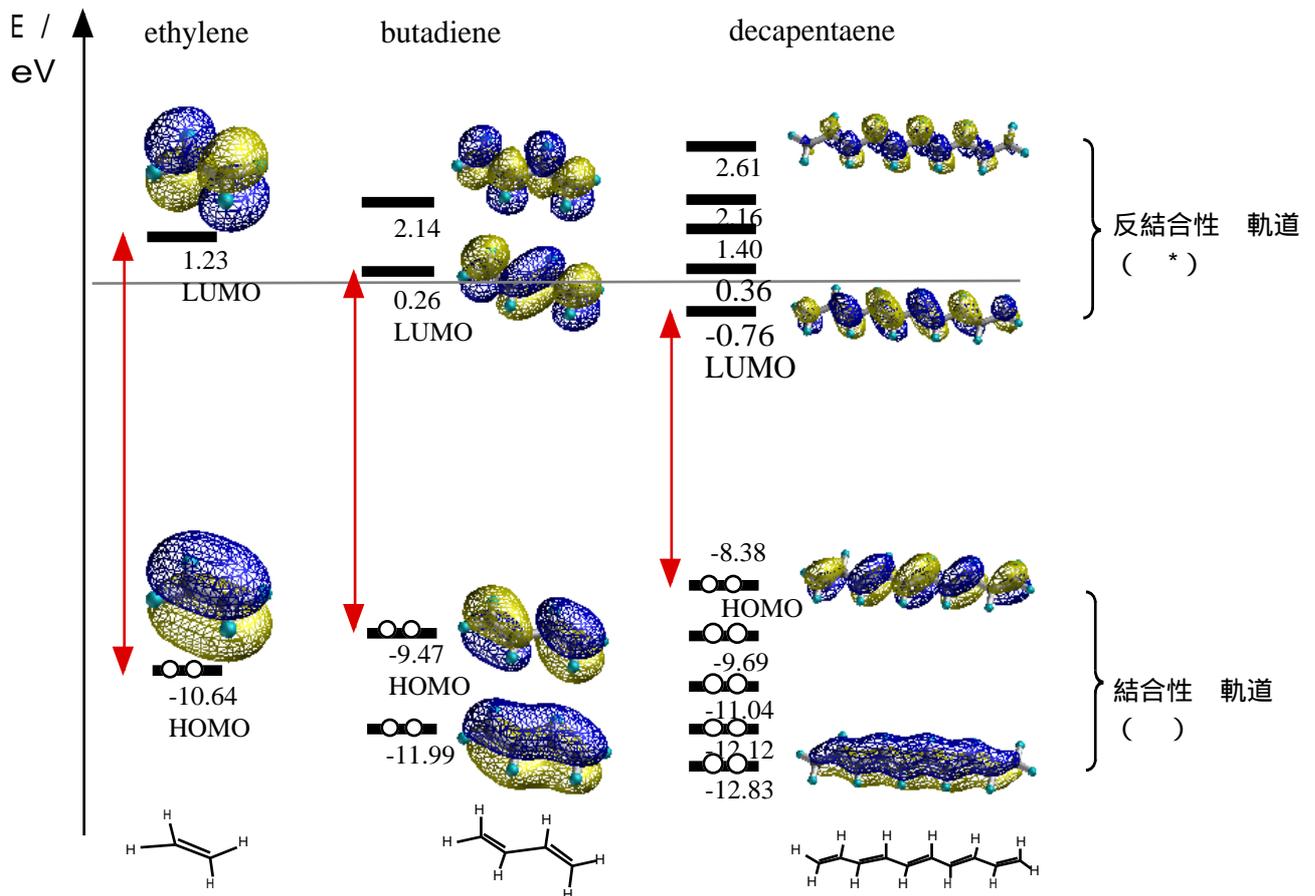
軌道対称性に基づく [i+j] 環化付加反応に対する選択性：

電子数 (i+j) が	$4n$ のとき	熱反応禁制	(光反応許容)
	$4n+2$ のとき	熱反応許容	(光反応禁制)

選択律の厳密な表現では、結合が同一面側から形成されるスプラ-スプラ型反応で、cis 接合を与える反応の場合の選択性。i+j が小さいときは立体的な制約で結合が同一面側から形成されるから。

【3】直鎖ポリエンの π 軌道

π 、 π^* はそれぞれ π 、 π^* よりずっと下や上であり、協奏的環化付加反応には関与しないので、ここでは描いていない。軌道の様子は、井戸型ポテンシャル場における定常波解で近似でき、HOMO-LUMO ギャップに相当する紫外可視吸収スペクトルは計算値と良く合う。系が長いと吸収極大は長波長シフト(red shift) する(ニンジン色素の β -カロテンが好例)。



ポリエンのHOMOとLUMOの模式的な描き方

HOMO: 2Pz 軌道の位相を、二重結合部分を結合的に、一重結合部分を反結合的に塗る。

LUMO: 2Pz 軌道の位相を、二重結合部分を反結合的に、一重結合部分を結合的に塗る。

軌道対称性は、HOMO と LUMO の周期的幾何的性質に基づいている。Diels-Alder 反応では、ポリエンの末端炭素が反応点なので、そこに着目する。エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン... の HOMO は、順に、対称的、反対称的、対称的... という規則を持つ。LUMO は逆に反対称、対称、反対称... という規則を持つ。軌道の対称性が一致する組み合わせとして、例えば、ブタジエン HOMO (対称的) とエチレン LUMO (対称的) が見つかる。これが Diels-Alder 反応。他の組み合わせを一般化して、先の選択律が得られる。

分子同士近づいて軌道が重なりつつある遷移状態を考えよう。反応点の2箇所が、「白-白」+「白-白」とか、「白-白」+「黒-黒」の重なりは有効であるが、「白-白」+「白-黒」は有効な重なりを持ってない。白と黒の議論は煩雑で幼稚なので、教科書では、「S-S とか AS-AS の組み合わせのみが相互作用する、つまり反応する」と表現する。

