

改訂量子化学入門 (米沢ら、化学同人)

反応は、求電子試薬と求核試薬の出会いによって起こる、と考える。求電子試薬は電子対を受け入れる側、求核試薬は電子対を提供する側である。したがって、ここで言う反応においては、HOMO (求核試薬) - LUMO (求電子試薬) 相互作用、もっと通俗に言えば、HOMO から LUMO への配位結合生成を想定するとよい。

3-3 フロントティア電子法

1952年福井らは 化学的な直観に基づき、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 MO はフロントティア軌道であることを見だし、その軌道の電子をフロントティア電子と名づけた¹³⁾。

すなわちフロントティア電子理論では、一つの分子内で求電子的、求核的、ラジカル的の起こる位置は次のようにして定められる (図5-15参照)。

(i) 求電子的反応の場合は、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。 **試薬が求電子試薬、反応基質は求核試薬の意**

(ii) 求核的反応の場合は、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。 **上の逆**

(iii) ラジカル的反応の場合は、(i) と (ii) で述べた二つの軌道のそれぞれに電子が1個ずつ配置されたとき、その2個の電子密度の和が最も大きい位置。

式で書くと、一つの分子内では(5.11)式で定義されるフロントティア電子密度の大きい位置に反応が起る*。

$$\left. \begin{aligned} f_r^{(E)} &= 2(c_r^{ho})^2 \\ f_r^{(N)} &= 2(c_r^{lv})^2 \\ f_r^{(R)} &= (c_r^{ho})^2 + (c_r^{lv})^2 \end{aligned} \right\}$$

(5.11)

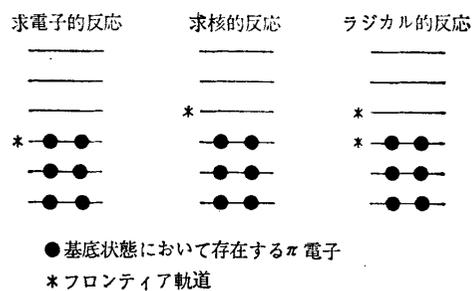


図5-15 求電子的、求核的、ラジカル的のフロントティア軌道

(中略)

遷移状態においては、π電子系は

原系のπ共役系と擬π軌道との間に超共役が生じている。この遷移状態のエネルギーを摂動論(付録参照)で解くと、縮重がない場合のπ電子の超共役による安定化エネルギーは、(5.13)式で与えられる **Superdelocalizability S_r** なる量にだいたい比例することが見いだされた。すなわち求電子的、求核的、ラジカル的の反応に対して、次の Superdelocalizability が定義される*。

$$\left. \begin{aligned} \text{求電子的反応} \quad S_r^{(E)} &= 2 \sum_j^{\text{occ}} (c_r^j)^2 / \lambda_j \\ \text{求核的反応} \quad S_r^{(N)} &= 2 \sum_j^{\text{unocc}} (c_r^j)^2 / (-\lambda_j) \\ \text{ラジカル的反応} \quad S_r^{(R)} &= \sum_j^{\text{occ}} (c_r^j)^2 / \lambda_j + \sum_j^{\text{unocc}} (c_r^j)^2 / (-\lambda_j) \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

ここで \sum_j^{occ} , \sum_j^{unocc} は被占軌道、空軌道についての総和をとることを意味する。したがってこの Superdelocalizability S_r の大きい位置に反応が起こりやすいことになる。また同一分子内においては、反応性は近似的に Superdelocalizability に最大の寄与をする項の分子、すなわち **フロントティア電子密度 f_r** によって比較することができ、前述の(i)~(iii)の仮説の正しいことが示される。

各軌道に2電子入っているために、軌道係数の二乗の2倍をとることになっている。占有された軌道であれば、電子密度と呼ぶことは自然であるが、非占有の軌道で電子密度とは呼びにくい。その観点から、軌道密度とも呼ばれる。

わざわざ二乗の2倍を作らなくても、係数の大小は理解できる。したがって、定性的な判断であれば、グラフィックスで HOMO あるいは LUMO の軌道の様子を描かせてみて、ローブの大きいところが反応性が高い、と考えても差し支えないことが多い。