

有機量子化学

有機物質工学第二（石田）

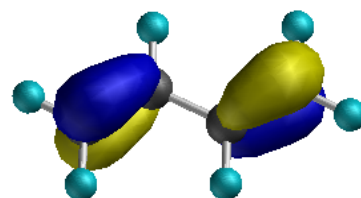
有機反応における反応性および反応における選択性については、教科書や授業で見られるような古典的な有機電子論を用いて、おおむね説明が可能である。しかし、まったく違った見方もある。フロンティア軌道理論によれば、求電子攻撃を受けやすい部位は HOMO の係数の大きなところ、求核攻撃を受けやすい部位は LUMO 係数の大きなところ、だという（注）。グラフィックスに描かせてみれば、ローブの大きな所である。これを認めるだけで、実に多くの選択性を説明できる。しかも、紙と鉛筆で考えるよりも計算するのが速い時代である。ここに示した分子軌道は、パソコン上で動く MOPAC で描かせたものである（Chem3D Ultra、学生価格 39800 円）。計算時間は長くても数秒である。

（注：反応原系の静的電子状態を見ているだけでは不十分という批判に対しては、遷移状態の電子構造をまともに計算する方法もあることを指摘しておこう。）

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。

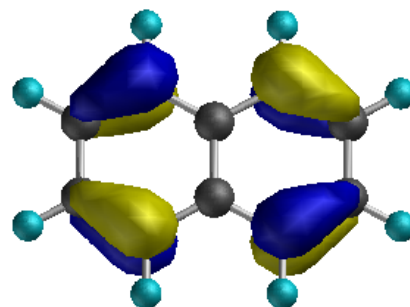
量子化学によると：1,4-位の HOMO の係数が大きい（右図）。



ナフタレンへの求電子反応は、-位で起こる。

有機化学：求電子付加中間体カチオンの安定性の差。

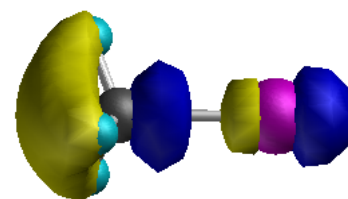
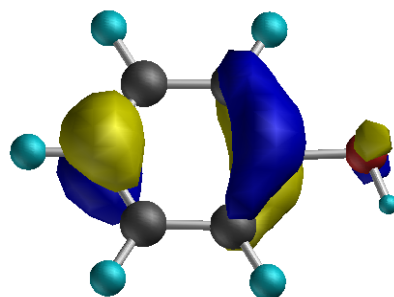
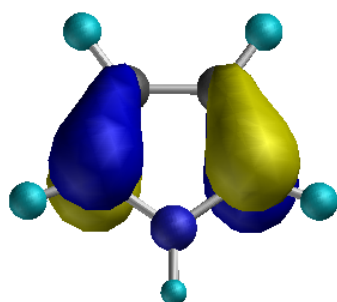
量子化学：-位の HOMO の係数が大きい（右図）。



ピロール (C₄NH₅) への求電子反応は、2-位で起こる。

有機化学：求電子付加中間体カチオンの安定性の差。

量子化学：2-位の HOMO の係数が大きい（下左図）。



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（下中図）。

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。

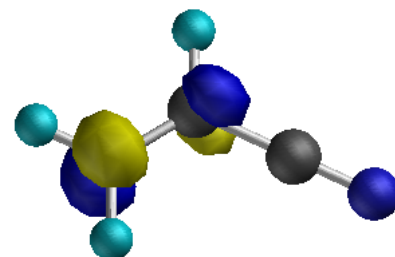
量子化学：C-I 結合の C 背面に LUMO 係数が大きい（上右図）。

アクリロニトリル (CH₂=CH-C(=O)N) への Michael 付加。

（カルバニオン、アミンなどのシアノエチル化）

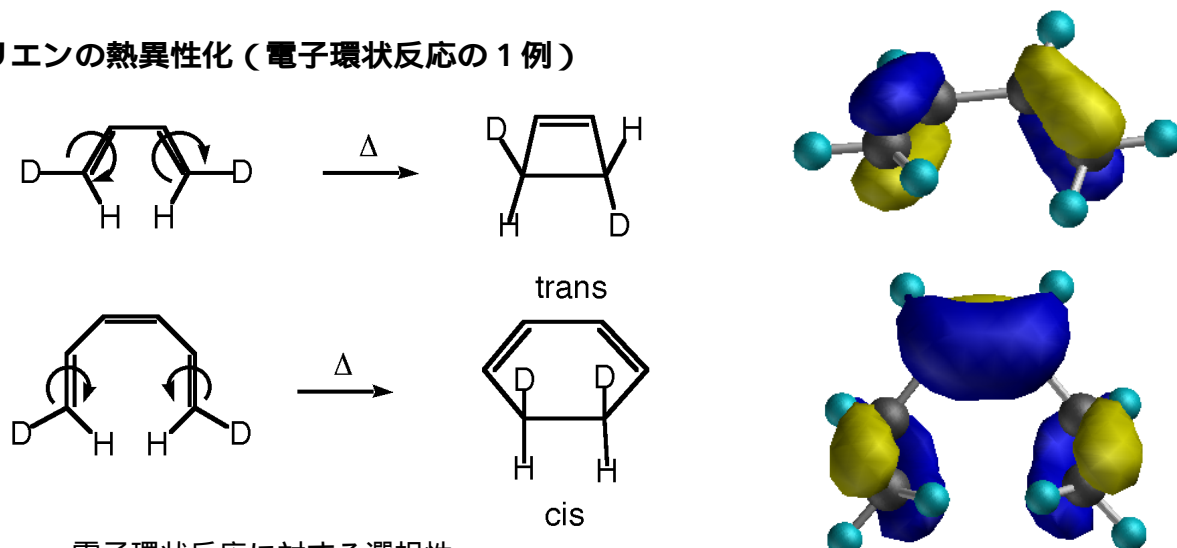
有機化学：求核付加中間体カルバニオンの安定性の差。

量子化学：炭素に LUMO 係数が大きい（右図）。



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2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。このルールは Hückel 近似程度で得られる位相情報（計算機いらない！）だけで定性的に説明できるという手軽さにも特徴がある。反応に参与する電子の数が、 $4n$ 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。

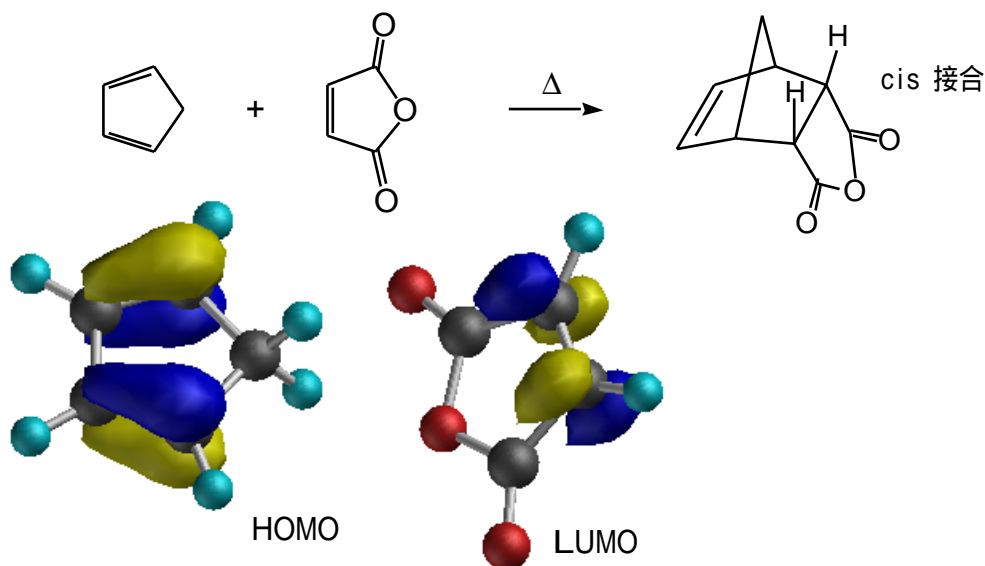
共役ポリエンの熱異性化（電子環状反応の1例）



電子環状反応に対する選択性

電子数	熱反応	光反応
$4n$	同旋	逆旋
$4n+2$	逆旋	同旋

Diels-Alder 付加反応（付加環化反応の1例）



[i+j] 環化付加反応に対する選択性

（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）

電子数 (i+j)	熱反応	光反応
$4n$	禁制	許容
$4n+2$	許容	禁制