

【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** の係数の大ききなところ
 求核攻撃を受けやすい部位は **LUMO** 係数の大ききなところ

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。

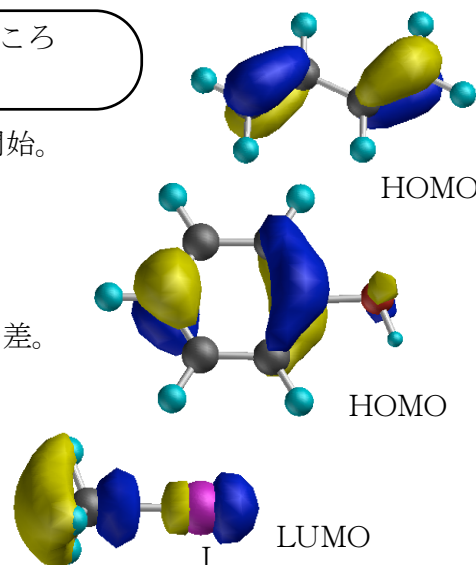
有機化学：フェノールの求電子付加中間体カチオンの安定性の差。

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** 係数が大きい。

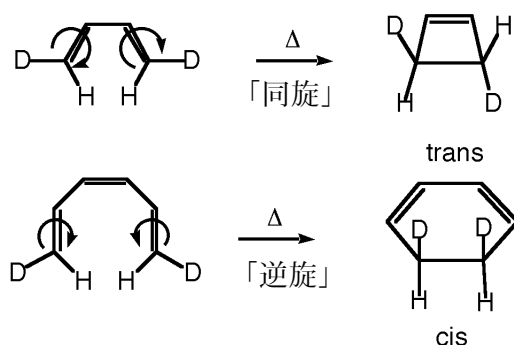


反応原系の電子状態で反応選択性を議論することには危険性もある（有機化学では、遷移状態ないしはそれに近い反応中間体の安定性を比較することが常道）。

【2】 Woodward-Hoffmann 則：熱反応と光反応

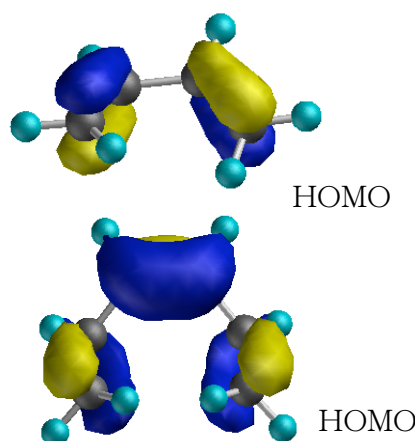
古典的にはまったく説明できなかったものが、量子化学によって初めて解決された反応もある。その代表的な2例を下に示す。Woodward と Hoffmann は「対称許容」と「対称禁制」による解釈が種々の協奏反応に普遍的に成り立つことを明らかにした。反応に関与するπ電子の数が、4*n* か 4*n*+2 であるかによって、反応の選択性が交互に入れ替わる。すなわち、単純な幾何学に支配されていることがわかる。規則的なローブの位相をビジュアルに理解するだけで、だいたいわかってしまう！

共役ポリエンの異性化（電子環状反応の1例）



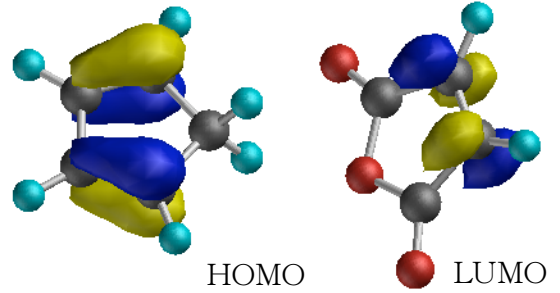
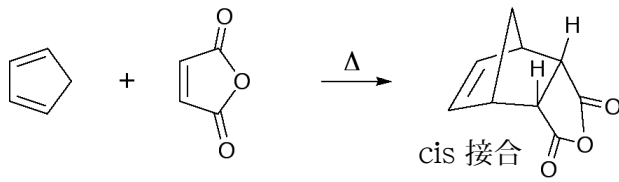
電子環状反応に対する選択性

π 電子数		
4 <i>n</i>	熱反応同旋	光反応逆旋
4 <i>n</i> + 2	熱反応逆旋	光反応同旋



光励起種の反応を考える場合には、**SOMO** を考える必要がある。その場合、**SOMO** として最も重要な軌道は **HOMO** の一つ上だった軌道であり、すなわち基底状態の **LUMO** にあたる。ポリエンの分子軌道の位相の性質として、下から順に対称と反対称が交互に現れる。だから光反応の選択性は熱反応のときと完全に逆になる。

Diels-Alder 付加反応 ([4+2] 環化付加反応の 1 例)



[i+j] 環化付加反応に対する選択性

π 電子数 (i+j)		
4 n	熱反応禁制	光反応許容
4 n+2	熱反応許容	光反応禁制

光反応では、励起種と励起種とが出会うより、励起種と基底種とが出会う確率の方が高いと考えられる。一方の物質だけを励起状態にすると、反応の選択性は熱反応とは逆になる。

(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から結合が同一面側から形成される。長い共役系を使うとき、生成する結合がπ電子系平面の上下を使うことがあり、スプラ-アンタラ型反応と呼ばれる。上記の選択性は逆になる。)

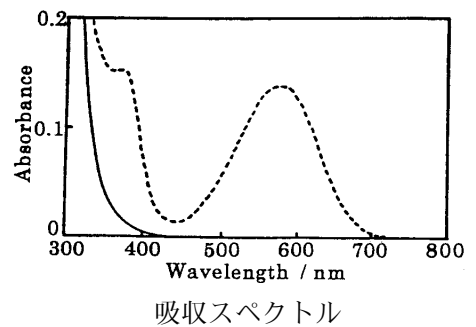
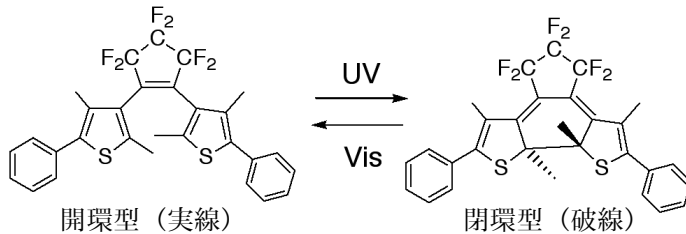
『微視的可逆性の原理』：逆反応は同じ経路をたどる。すなわち、選択性は上の表と同一。

例えば、シクロブテンの開環反応は4電子系の反応であると気付くことが大切。

【3】フォトクロミック材料

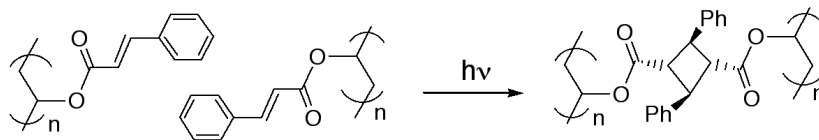
ジアリールエテンのフォトクロミズム

両形とも熱安定性をもち、光記録ディスクとして試作された。



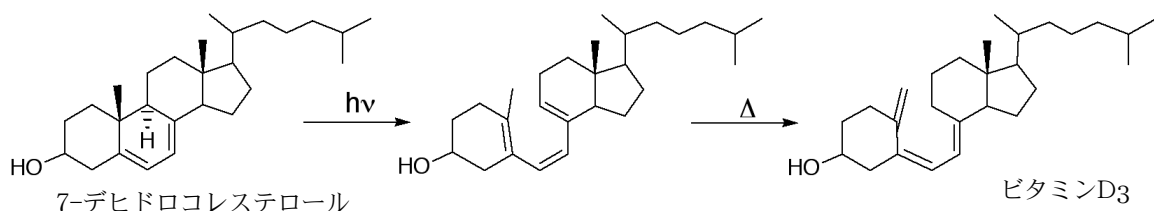
【4】フォトレジスト材料

半導体デバイスの lithography (写真製版技術による回路作製) につかう。感光したところだけが溶剤で洗い落とせなくなる。ポリケイ皮酸ビニルの架橋が利用された (商品名: KPR、コダック)。



【5】生体中の電子環状反応

「日光浴しないとクル病になる (ビタミンD不足になる)」というにはワケがある。



参考までに、後半の反応も、軌道の制御する反応のひとつである ([1,7]シグマトロピー転移)。