

フロンティア軌道論

高2 吉田 悠真

§0 はじめに

有機化学分かりますか？僕は分かりません。(´・ω・`)キッ

あまりにも分からないので、とりあえずもう一度学び直そうと思ってこの部誌を書きました。お時間があれば是非ご覧ください。

少しばかり化学の前提知識を必要とします。「有機化学分らない」と常に思われている方がこの部誌をご覧になると特に面白いかもしれません。

※§1,2 は少し内容が難しく、説明もかなり端折っているので読み飛ばしても大丈夫です。

§1 原子軌道とは

皆さんはアルケンや芳香族、金属触媒等を学ぶ上で原子軌道の性質が重要であると思い知ったことでしょうか？まづはその謎を解き明かします。

量子力学で「光や電子は粒子と波動の二重性をもつ」ことが示されました。ここで波を表現する関数として**波動関数 ψ** を使います。例えば一次元の波が

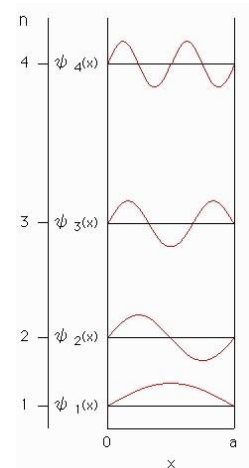
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{a}{2}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

で表されるとすればそれは n に対応して右図のような波になります。

一次元の波について、粒子性と波動性を結びつける de Broglie の式($p=h/\lambda$) と一次元の波動方程式より一次元の **Schrödinger 方程式**

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

が導出されます。ここで \hbar は Dirac 定数、 m は粒子の重さ、 $U(x)$ は x 座標における位置エネルギー、 E は全エネルギーを表します。左辺の第一項は運動エネルギー、第二項は位置エネルギーになっています。



Schrödinger はこの式を導出したのはいいものの、この式を解いて得られる波動関数 $\psi(\mathbf{x})$ が何を表しているかは本人も分かりませんでした。そこで Born は $\psi(\mathbf{x})$ の二乗が粒子の存在確率に比例すると考えました(光を波動と捉えると光の強さは波動関数の二乗に比例し、粒子と捉えると強さは光子の数に比例します。これらより波動関数の二乗が粒子の存在確率に対応することを理解できるでしょう)。しかし比例よりも波動関数の二乗そのものを確率とした方が扱いやすいので、全空間の波動関数の二乗の和が 1、

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1$$

とすることにしました(全空間を x 軸上の 0 から a までとしています)。

次に水素原子の Schrödinger 方程式を考えましょう。水素原子は三次元のものであるので、まずは三次元の Schrödinger 方程式を考えなければいけません。これは結果的には一次元のものを拡張した形、つまり

$$-\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$$

になります。ここで ψ はもちろん x, y, z の関数です。

陽子と電子を一つずつもつ水素原子の全エネルギーは(陽子の運動エネルギー)+(電子の運動エネルギー)+(陽子と電子の間に働くクーロンポテンシャルエネルギー)となります。ここで左辺の第一項である運動エネルギーは m に反比例するので粒子が重くなるほど小さくなりますが、陽子は電子の約 1840 倍重いので無視できるものとします(これを Born-Oppenheimer 近似といいます)。また、1 対の陽子と電子の間に働くクーロンポテンシャルエネルギーは $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$ で求められます(ϵ_0 は真空の誘電率)。以上より

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

これが水素原子の Schrödinger 方程式です(m_e は電子の重さ)。これを極座標表示(x, y, z (直交座標)ではなく r, θ, φ で表す)した後方程式を解いて、

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+1)!\}^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

この式を解く際、 $r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2\rho}{2m_e e^2}$ とおくと $E = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 n^2}$ となることを利用し

ています。また a_0 は Bohr 半径 ($a_0 = \hbar^2\epsilon_0/\pi m_e e^2$) (\hbar は Planck 定数) で、
 $R_{n,l}(r)$, $Y_l^m(\theta, \varphi)$, $L_\alpha^\beta(\rho)$, $P_l^{|m|}(x)$ はそれぞれ動径方向の関数、球面調和関数、Laguerre の陪多項式、Legendre の陪多項式です。

Born の解釈によると、水素原子の軌道を表す波動関数の二乗は水素原子における電子の存在確率を表すということになります。つまり原子軌道上の「どこかに」電子が「存在している」とみなせます。

$L_\alpha^\beta(\rho)$ 及び $P_l^{|m|}(x)$ まで中身を書くと長くなるので書きませんが、これらは

$$\alpha - \beta = n - l - 1 = 0, 1, 2, 3, \dots \quad |m| \leq l$$

という値をとります。すなわち

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

となります。ところで(ここまで読むことができた)皆さん、 n, l, m のような値をとる何かをご存じないですか？なんと、この n, l, m こそがそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数と呼ばれるわけです。感動的ですね。

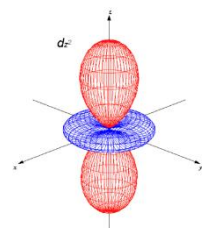
それでは本題、3d 軌道のうちの 1 つの形を計算で求めてみましょう。

3d 軌道の主量子数、方位量子数はそれぞれ 3, 2 であり、例として磁気量子数が 0 のものを計算すると、

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos\theta - 1)$$

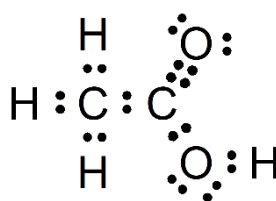
$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{3,2}(r) Y_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} (3\cos\theta - 1)$$

この波動関数 ψ 、つまり原子軌道を三次元極座標表示でグラフ化すると見慣れた形が見えてきます。これこそが多くの化学徒が 5 つある d 軌道の中でも異端扱いしたのであろう $3d_{z^2}$ 軌道なのです。

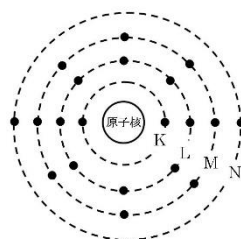


§2 分子軌道とは

高校化学において分子中の原子間の電子の授受は Lewis 構造式を用いて説明されます(原子価結合法)。し



Caの電子配置



かしそれでは不都合が生じてしまいます(§1 で説明した

原子軌道法は不都合が生じる Bohr モデルに取って代えられたものです)。

そこで、「原子に対する原子軌道の考え方を、そのまま分子に対して適応して分子軌道を考える」という**分子軌道法**が考えられました。分子軌道 1 つにも原子軌道 1 つにも電子は 2 個まで存在できます。これを **Pauli の排他原理**といいます。

水素分子の波動関数を求めてみましょう。水素原子の Schrödinger 方程式は厳密に解くことができたが、分子となると電子も陽子も増えて計算ができなくなります。そこで、分子の波動関数を原子の波動関数の線形結合で表す(原子の波を重ね合わせたら分子の波になると考える)、すなわち

$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

で近似されるという **LCAO 近似**を使います。ここで φ_A, φ_B は水素原子 A, B の波動関数、 c_A, c_B は定数(φ_A, φ_B の分子軌道への寄与を表す)です。この式を変分法という方法を用いて解くと、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

という行列式が得られます。これを**永年方程式**といいます。ここで

$$\alpha = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\tau = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_B d\tau \quad \beta = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B d\tau = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\tau$$

$$S = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau = \int \varphi_B^* \varphi_A d\tau$$

です。これらの式の説明をすると長くなるのでやむなく諦めますが、

$$0 < S < 1 \quad \alpha, \beta < 0$$

という性質になります。また、 E は軌道エネルギーです。

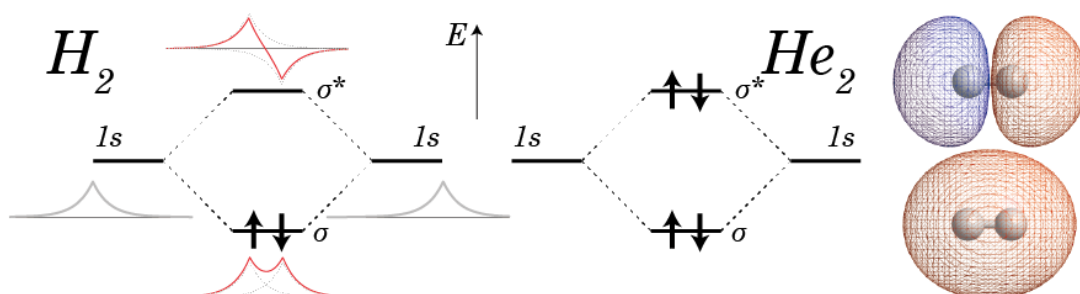
この永年方程式を解くことによって、

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

が得られます。 α, β, S の性質により $E_1 < E_2$ となることが分かります。この全エネルギー値をもつ波動関数、すなわち水素分子の波動関数を求めると、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_A + \varphi_B) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_A - \varphi_B)$$

が求まります。ここで $1/\sqrt{2(1 \pm S)}$ は今はどうでもよくて、分子の波動関数は原子の波動関数 2 つを足したものと引いたものの 2 種類ができるということが分かります。また、軌道エネルギーは低い方が安定なので今回の場合 ψ_1 、すなわち波動関数を足し合わせたものが安定な軌道になります。



この原子の波動関数の線形結合の様子は上のようなエネルギー図で表されます。最もエネルギーが低い原子軌道は 1s 軌道で、1s 軌道同士の相互作用で作られる分子軌道が最もエネルギーが低くなります。電子を 1 つしか持たない水素が 2 つ結合している水素分子は電子を 2 個しか持たないので最も安定な分子軌道(σ 結合)に 2 つとも電子が収容されます(ここで、軌道が電子を「収容している」とはその軌道上のどこかに電子が存在していることを指します)。水素の場合、原子の時より分子になった方が軌道のエネルギーが下がったことに気づくでしょう。これは水素原子が水素分子(H_2)になって安定化するというを示します。ヘリウムの場合はどうでしょう？ヘリウム原子は電子を 2 つ持っているため、ヘリウム分子(He_2)は電子を 4 つ持つことになります。つまり安定な σ 結合に収まらず、不安定な σ^* 結合にも同数の原子が収容されてしまいます。つまり安定化された分を不安定化が打ち消し、ヘリウム分子は生成しないということです。

§3 ここまでのあらすじ

高校化学で習うような Bohr モデルでは原子を説明するのに不都合が生じることがありました。量子力学で「光や電子は粒子と波動の二重性をも

つ」ことが示された後、原子のなかの電子の状態を波動関数で表すことができました。これが**原子軌道**です。**Born** の解釈によると、原子軌道を表す波動関数の二乗は原子における電子の存在確率を示します。つまり原子軌道上の「どこかに」電子が「存在している」とみなせます。

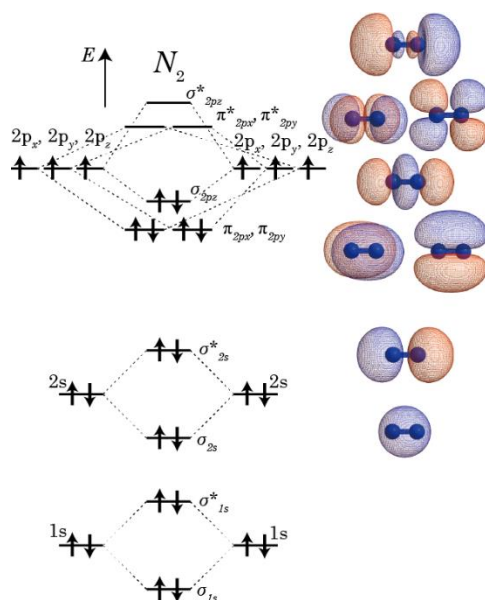
これで原子同士が分子をつくる時の電子の授受を **Lewis** 構造式で説明する原子価結合法にも不都合が生じました。そこで取り入れられたのが「原子に対する原子軌道の考え方を、そのまま分子に対して適応して分子軌道を考える」という**分子軌道法**です。**2** 原子分子の軌道は片方の原子の波動関数からもう片方を足したものと引いたものの **2** 種類が生じ、片方が高エネルギー、片方が低エネルギーの軌道になります。

また、分子軌道 1 つにも原子軌道 1 つにも電子は **2** 個まで存在できます。これを **Pauli の排他原理**といいます。そして軌道が電子を「収容している」とはその軌道上のどこかに電子が存在していることを指します。

§ 4 フロンティア軌道論とは

右に窒素分子の分子軌道(結合)が生成する様子を示します。ここで結合軸方向を向いた原子軌道同士による結合(今回の場合 s 軌道同士, p_z 軌道同士)を **σ 結合**、隣り合った原子軌道の重なりによる結合(今回の場合 p_x 軌道同士、 p_y 軌道同士)を **π 結合**といいます。各々の原子軌道が相互作用してエネルギーが高い方と低い方の **2** 種類の分子軌道が生成しています。このうち低い方は **2** 原子を包み込むような結合で、高い方は原子間に電子の存在

確率が **0** となるような部分をもつ結合になっています(この部分を**節**といいます)。そもそも原子同士が接近すると核同士の正電荷の反発により不安定化しますが、それを結びつけていたのは電子の存在です。原子間に電子がないと遠ざかった方が安定になるので、軌道エネルギーは高くなります。このようにエネルギーが低く、結合を作ろうとする軌道を**結合性軌道**、エ



エネルギーが高く、離れようとする軌道を**反結合性軌道**といいます。反結合性軌道はアスタリスクをつけて表します(例： σ^* 結合)。結合性軌道に電子が入れば入るほど結合は安定化し、反結合性軌道に電子が入れば入るほど不安定化します。反結合性軌道による不安定化が結合性軌道による安定化以上になると、原子間に結合ができないということを示します。

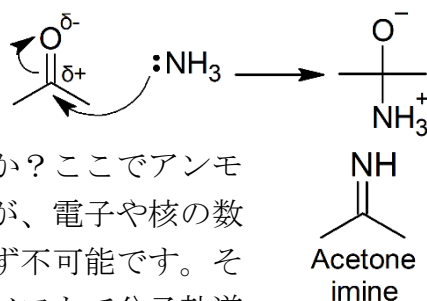
電子はエネルギーが低い軌道から収容されていきます。また、Pauli の排他原理により 1 つの軌道に 2 電子が収容されます。窒素分子のもつ電子は窒素原子 1 つが電子を 7 個もつことから 14 個であると分かります。つまりエネルギーが $14 \div 2 = 7$ 番目、今回は σ_{2p_z} 結合 ($2p_z$ 軌道 2 つの相互作用により生成する軌道) まで電子が収容されます。このような「電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道」を**最高被占軌道、HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)**といいます。逆に $\pi_{2p_x}^*$ 、 $\pi_{2p_y}^*$ は「電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道」です。これを**最低空軌道、LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)**といいます。そして HOMO、LUMO を合わせて**フロンティア軌道**と呼びます。この軌道の密度や位相によって分子の反応性が支配されていることを主張するのが**フロンティア軌道論**です。これは福井謙一教授によって提唱されました。教授はこの業績で 1981 年にアジア人初のノーベル化学賞を受賞されました。後述しますが、所謂電気陰性度や共鳴構造式などを使って、電荷の静電相互作用と原子を構成する価電子により化学結合の性質及び反応機構を説明する**有機電子論**では説明することが困難な事象があります。有機化学を理解するならフロンティア軌道論も当然理解しなければならないのです。

それでは 2 つの理論を用いてアセトンへのアンモニアの付加の反応機構を説明しましょう。有機電子論では「酸素の電気陰性度は

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.2																	He —
2	Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne —
3	Na 0.9	Mg 1.3											Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	Ar —
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.4	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0	Kr 3.0
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.2	Tc 1.9	Ru 2.3	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe 2.6
6	Cs 0.8	Ba 0.9	ラ —	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 1.6	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	ア —	Rf —	Db —	Sg —	Bh —	Hs —	Mt —	Ds —	Rg —	Cn —						

炭素に比べて高いので、カルボニル炭素は電子を酸素に引っ張られて正電荷を帯びている。そこに非共有電子対を持っていて求核剤であるアンモニアが求核攻撃し、次のような電子の動きを経て反応が完了する。」という説

明ができます(この後水分子の脱離が起こりアセトンイミンが生成しますが、今回は付加段階のみ反応機構を説明します)。



フロンティア軌道論ではどうなるのでしょうか？ここでアンモニアやアセトンの分子軌道を求めたいのですが、電子や核の数が多くなると人力で波動関数を求めるのはまず不可能です。そこで適切な近似や経験則を利用した量子計算ソフトで分子軌道を求めます。それで求めたアンモニアの

HOMO とアセトンの **LUMO** が右図で

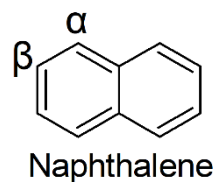
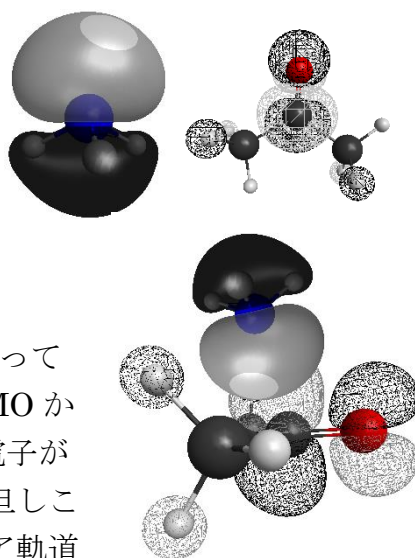
です。**HOMO** は半透明、**LUMO** は網目で表しています。黒と灰色は位相が逆で、

同じ色(位相)の部分が重なると原子間に結合ができます。ここでアンモニアの

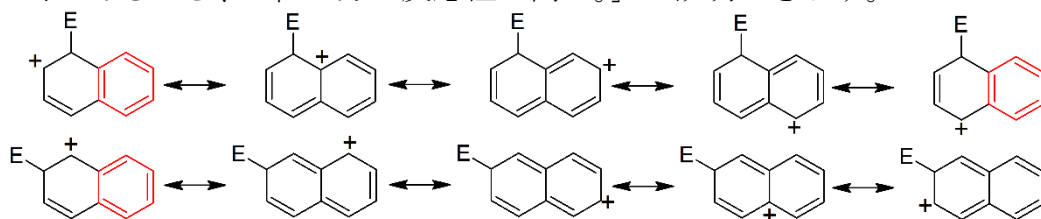
HOMO は窒素上で大きく広がり、アセトンの

LUMO は炭素上で大きく広がっています。よって

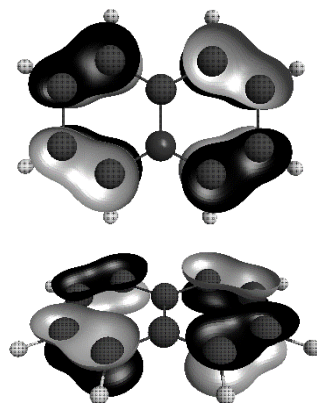
この両者の反応は「アンモニア窒素上の **HOMO** からアセトンのカルボニル炭素上の **LUMO** に電子が移動し、結合が生成する」と説明できます。但しこれは有機電子論での電子の動きをフロンティア軌道論で説明しただけで、主張の本質は変わりません。



次にナフタレンに対する求電子置換反応における位置選択性を 2 つの理論を用いて説明します。右図のようにナフタレンには α 位と β 位が存在し、反応性が異なります。これは有機電子論では「それぞれの位で求電子置換反応が起こった時に発生する中間体の共鳴構造式を書くと、 α 位の時は完全なベンゼン環を含むものが 2 種類できるが、 β 位の時は 1 種類しかできない。よって中間体が安定なのは α 位の時であるから、 α 位の方が反応性が高い。」と説明できます。



フロンティア軌道論ではもっと簡単かつ直感的に説明できます。ナフタレンが求電子反応を受けるということはナフタレンの **HOMO** から求電子試薬の **LUMO** に電子が移るということです。ここでナフタレンの **HOMO** を見ると α 位の方が **HOMO** の広がり大きいことに気づきます。「 α 位の方が **HOMO** の広がり大きいので α 位の方が反応性が高い。」と説明できます。

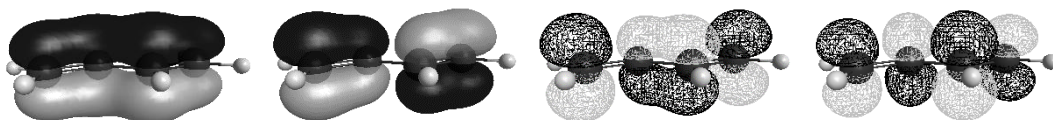
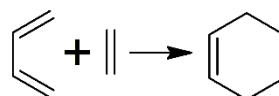


§ 5 ペリ環状反応

それでは有機電子論では説明が困難な反応、**ペリ環状反応**の機構をフロンティア軌道論を用いて説明します。この反応は π 電子系を含む複数の結合が環状の遷移状態を経て反応中間体を生成せずに同時に形成、切断される反応のことで、**環化付加反応**、**電子環状反応**、**シグマトロピー転位**、**キレトロロピー反応**、**エン反応**の 5 種類に大分されます。複数の結合が同時に生成・切断するということは反応点も複数あるということなので、軌道の重なりを無視できなくなるのです。

① 環化付加反応

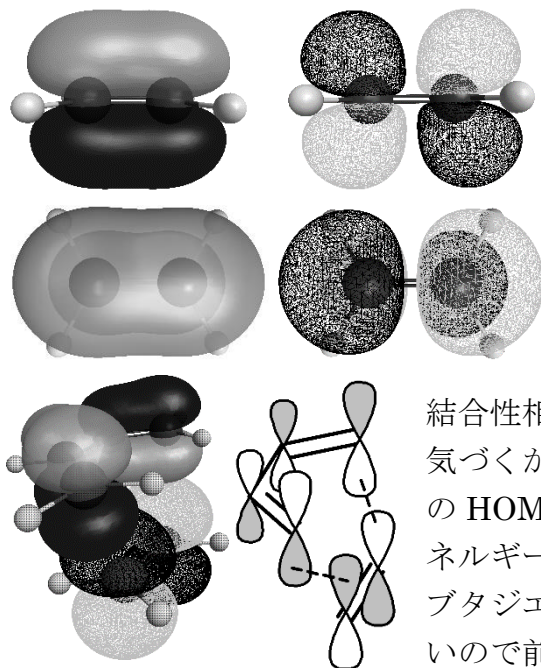
この反応はある π 電子系に対して別の π 電子系が付加反応を起こして環を形成する反応です。例としてお馴染みの **Diels-Alder 反応** を取り上げます。この反応は右のように共役ジエンとアルケンが反応してシクロヘキセンが生成する反応です。ブタジエンの主要な分子軌道は以下のようになっています。



左から順にエネルギーが高くなっていき、2 番目が **HOMO**、3 番目が **LUMO** になっています。この結果は計算しなくても予想することができます。 σ 結合に比べて π 結合は原子軌道同士の重なりが弱いため、相互作用も弱くなります。そのため結合性軌道はエネルギーが高く、反結合性軌道はエネルギーが低くなります。つまりフロンティア軌道は π 結合によるも

のになるわけです。そして上記の 4 つの軌道は左から順に節が増えていきます。ブタジエンの炭素間結合は 3 つであるため、節が 2 つ以上ある、すなわち 3 番目以上の軌道は結合性相互作用の数より反結合性相互作用の数の方が多く、反結合性軌道になります。逆に 2 番目以下の軌道は結合性軌道なので、2 番目が HOMO、3 番目が LUMO だと結論付けられます。

そしてエチレンの主要な分子軌道は下図の通りで、左が HOMO、右が LUMO です。これも先程と同じく予想することができます。



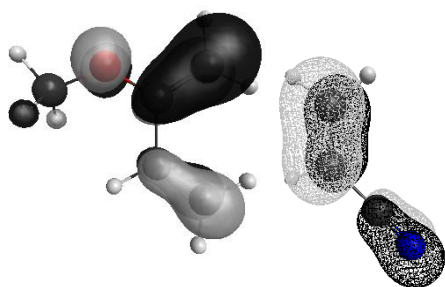
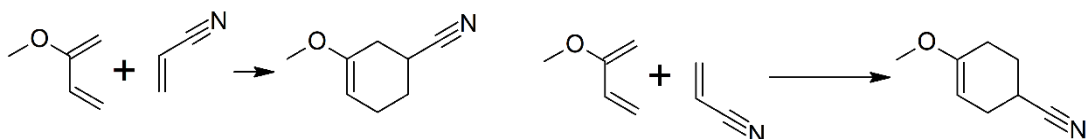
そしてブタジエンの HOMO とエチレンの LUMO が左下の図のように重なることで協奏的に反応が起こります。それぞれの軌道が黒と黒、灰色と灰色という結合性相互作用で重なっていることが分かるでしょう。ここで勘のいい人ならブタジエンの LUMO とエチレンの HOMO でも

結合性相互作用で重なることができることに気づくかもしれません。しかし、ブタジエンの HOMO の方がエチレンの HOMO よりもエネルギーが高く、エチレンの LUMO の方がブタジエンの LUMO よりもエネルギーが低いので前者よりも多少不利になってしまいま

す。一般にエネルギーが近い軌道同士が重なると強い相互作用が得られます。エネルギーの高い HOMO とエネルギーの低い LUMO が重なることによってより強い相互作用が得られるということです。これを詳しく説明するには§2 で説明した永年方程式をちゃんと説明する必要があります。

以上の説明で、共役ジエンには電子供与基、ジエノフィル(共役ジエンを求める化学種。ここではアルケン)には電子求引基があると反応速度が加速されることが分かります。電子供与基があると軌道に電子が流れ込みエネルギーが高まり、電子求引基があると軌道から電子が流れ出てエネルギーが低まるからです。(共役ジエンに電子求引基、ジエノフィルに電子供与基がある場合先程説明した多少の不利を打ち消して共役ジエンの LUMO とジエノフィルの HOMO が重なって反応することがありますが極めて稀です。)

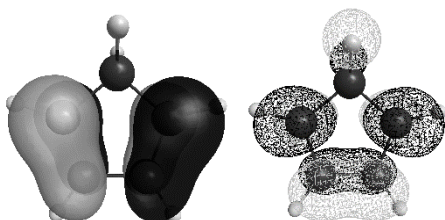
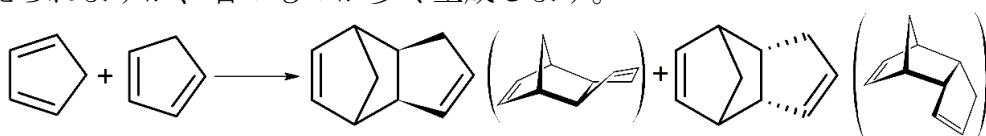
ここで電子供与基としてメトキシ基、電子求引基としてニトリル基がついた反応を考えます。この反応は以下のように 2 種類の生成物が考えられますが、右のものが多く生成します。



これも共役ジエンの HOMO、ジエノフィルの LUMO を考えることで説明ができます。同エネルギーの軌道が重なったときに強い相互作用が生まれるように、似た大きさの軌道が重なると強い相互作用が生まれます。

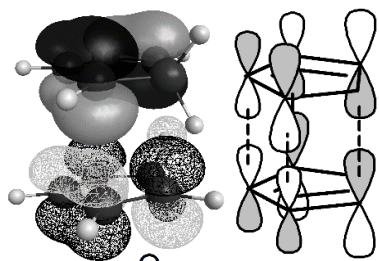
共役ジエンの HOMO が大きい部分とジエノフィルの LUMO が大きい部分が重なると右の反応が起こることが分かるでしょう。そして結果論ですが、分子間 Diels-Alder 反応の生成物はオルト・パラ配向性になります。今回の生成物はパラ配向性になっています。

位置選択性は説明できましたが、立体選択性はどうなのでしょう？例としてシクロペンタジエン(CPD)が Diels-Alder 反応で重合してジシクロペンタジエン(DCPD)になる反応を考えます。これも立体的に 2 種類の生成物が考えられますが、右のものが多く生成します。

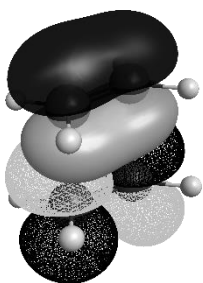
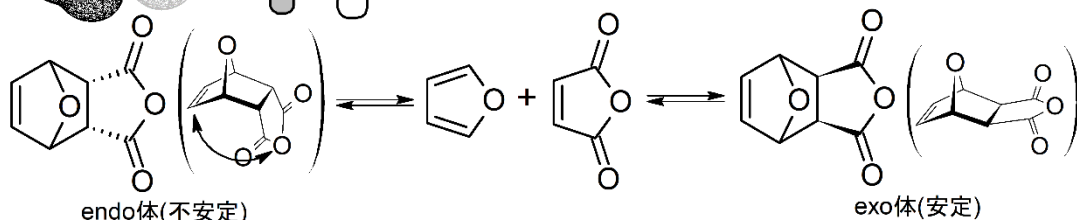


CPD の HOMO/LUMO は左図の通りです。これらは次の図のように重なり合うことで最も相互作用が大きくなります。この場合 LUMO 側の CPD の水素原子は上側に押し上げられ、炭素は下側に残ります。

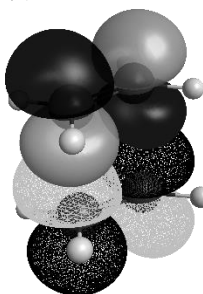
つまり右の生成物ができるということです。このような立体構造をもつものを **endo 体(エンド体)** といいます。逆に左の生成物のような立体構造をもつものは **exo 体(エキソ体)** といいます。結果論ですが、Diels-Alder 反応は **endo 付加** が多く起こります。



しかし熱力学的観点から endo 体の方が不安定なことが分かるでしょう。原子同士が反発するからです。実際、可逆的な Diels-Alder 反応の生成物は熱力学支配に従って exo 体が多く生成します。



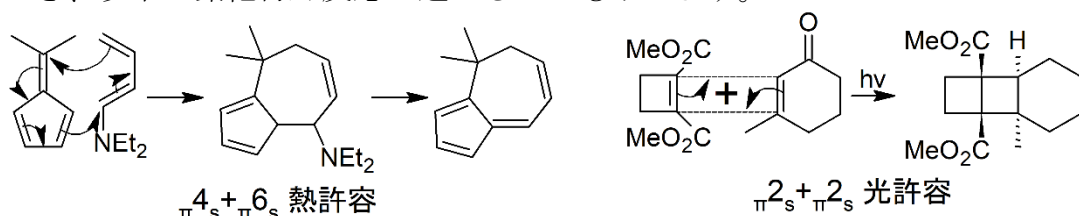
Diels-Alder 反応は π 電子が 4 つのもの(共役ジエン)と 2 つのもの(ジエノフィル)との反応なので[4+2]環化付加とも呼ばれます。それではアルケンとアルケンの反応、[2+2]環化付加は起こりうるのでしょうか? エチレンの HOMO/



LUMO を思い出すと左図のように重なって反応が起こることになりますが、結合性相互作用が生じると共に反結合性の軌道の重なりも生じています。よって特殊な場合を除いて熱的[2+2]環化付加は起こらないのですが、光を当てることで電子を励起させ、HOMO に収容されている電子 1 つを LUMO に押し上げる、すなわち LUMO を半占軌道、**SOMO**(Single Occupied Molecular Orbital)に変えるような光化学的[2+2]環化付加なら起こります。元の LUMO の形をした SOMO と LUMO が左図のように重なり、協奏的に反応が起こるのです。

熱的[4+2]環化付加や光化学的[2+2]環化付加のように、軌道の対称性から反応が起こりうることを**対称許容**といい、逆に熱的[2+2]環化付加のように起こりえないことを**対称禁制**といいます。そしてペリ環状反応が対称許容になるか対称禁制になるかはルールがあり、**Woodward-Hoffmann 則**と呼ばれています。これは 1965 年に Robert Burns Woodward と Roald Hoffmann によって発表され、Woodward は死去していたため受賞できなかったものの(彼は 1965 年に"ビタミン B12 の全合成で"受賞されている)、Hoffmann は 1981 年に福井謙一教授と共にノーベル化学賞を受賞されました。この法則は、「ペリ環状反応は、 $(4m+2)_s$ 成分と $(4n)_a$ 成分の合計数が奇数の時熱反応許容となり、偶数の時光反応許容とな

る」というものです。まず **s** は**スプラ型**を、**a** は**アンタラ型**を表し、**0**内は π 電子の数を表します。スプラ型は面の同じ側で反応が起こることを指し、アンタラ型は面の反対側で反応が起こることを指します。例えば **Diels-Alder** 反応では共役ジエンの π 電子数は $4(=4*1)$ 、ジエノフィルの π 電子数は $2(=2*0+2)$ で、お互いに面の同じ側で反応が起こっているので $(4m+2)_s$ 成分は 1 個(ジエノフィル)、 $(4n)_a$ 成分は 0 個です。この合計は 1(=奇数)なので熱反応許容となります。[2+2]環化付加では $(4m+2)_s$ 成分は 2 個、 $(4n)_a$ 成分は 0 個でこの合計は 2(=偶数)なので光反応許容となります。この法則を用いるとペリ環状反応が許容か禁制かを簡単に説明することができ、以下の環化付加反応が起こることも示せます。

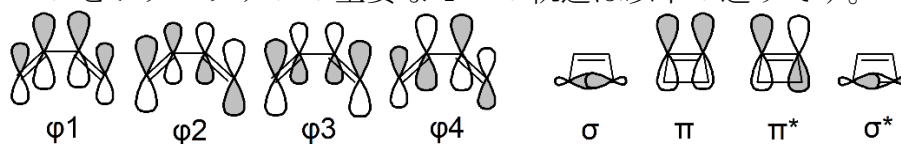


光許容反応では不安定な四員環が生じますが、逆反応は起こりません(二重結合が消えることでそもそも励起に必要な光を吸収しなくなります)。

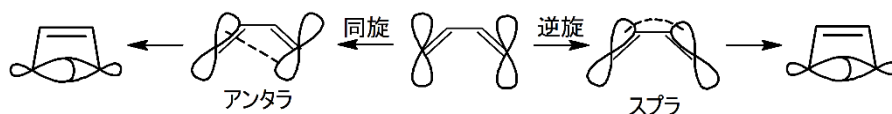
② 電子環状反応

この反応は共役 π 電子系が閉環して環状生成物を生成する反応と、その逆反応の開環反応のことです。例としてブタジエンが閉環してシクロブテンになる反応を挙げます。

ブタジエンとシクロブテンの主要な 4 つの軌道は以下の通りです。

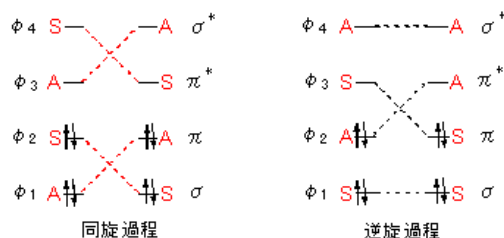


ブタジエンの C1 と C4 炭素(左端と右端)の軌道が回転して重なることでシクロブテンの σ 軌道になります。そしてこの回転が同旋的か逆旋的かで反応機構が変わります。これをフロンティア理論で説明するにはブタジエンの分子内に **HOMO** と **LUMO** を両方作り出して考える必要があります。



で、僕は最初はこの反応もフロンティア軌道論で解説する予定だったのですが、どうやら分子軌道論を用いた他の理論があることが発覚したのでそちらで解説することにしました。それは軌道同士が反応の途中で相互作用を起こすことでその軌道の形が変わるという理論です。

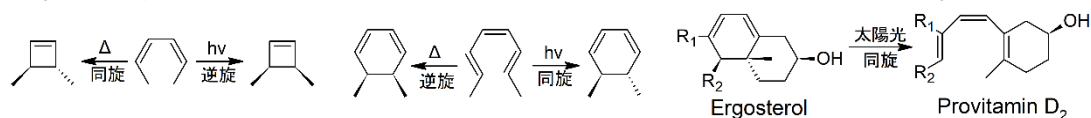
例えば、この反応だとブタジエンの4つの軌道がシクロブテンの4つの軌道に変わるという考え方をします。どのブタジエンの軌道がどのシクロブテンの軌道になるのかを考えると、同旋・逆旋で $\sigma \cdot \sigma^*$ 結合はどの軌道由来かを考慮し、右図のような移り変わりになることが分かります。同旋過程では結合性軌道同士、反結合性軌道同士が相関しており、反応前後で電子のエネルギー的な位置が変わっていないため熱許容といえます。逆旋過程ではエネルギーの低い ϕ_2 の2つの電子がエネルギーの高い π^* に移動してしまう



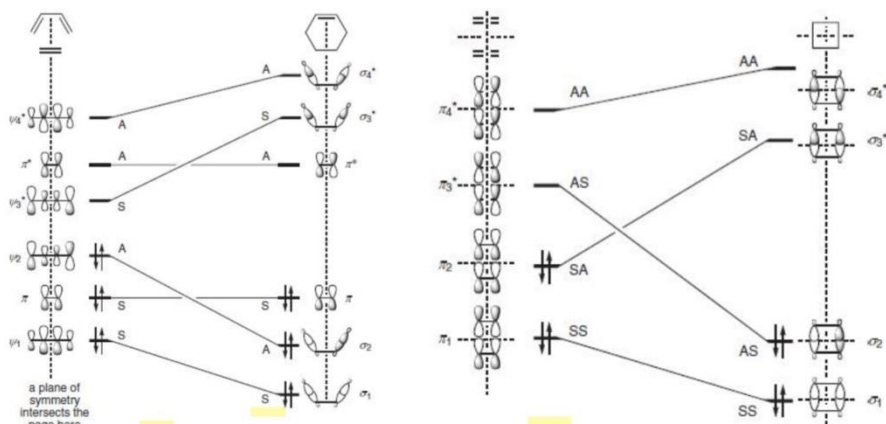
ため、エネルギー的に禁制です。よって ϕ_2 の電子を1つ ϕ_3 に上げる、すなわち光励起が必要です(励起したら反応前後で電子のエネルギー的な位置が変わらず、反応許容になります)。

まとめると、ブタジエンの閉環、すなわち4つの π 電子が関わる電子環状反応では、熱許容では同旋的、光許容では逆旋的になります。そしてこれは Woodward-Hoffmann 則でも説明できます。同旋過程の場合アンタラ型の反応で、 π 電子数は4なので $(4m+2)_s$ 成分は0個、 $(4n)_a$ 成分は1個となり、熱許容であると分かります。逆旋過程の場合スプラ型の反応なので、 $(4m+2)_s$ 成分も $(4n)_a$ 成分も0個となり、光許容であると分かります。

Woodward-Hoffmann 則を用いると π 電子が増えた場合どうなるかも簡単に予測でき、一般化すると「 $4n+2$ 個の π 電子が関与する電子環状反応は熱反応では逆旋的、光反応では同旋的に進行し、 $4n$ 個の π 電子が関与する電子環状反応は熱反応では同旋的、光反応では逆旋的に進行する」といえます。また、逆反応である開環もこの通りの回転方向で起こります。



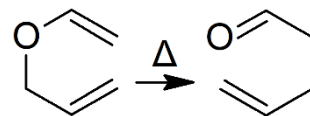
ちなみにこの理論で Diels-Alder 反応や[2+2]環化付加反応を説明すると次図のようになります。前者が熱許容、後者が光許容になっています。この



軌道相関図を厳密に導くには軌道の対称性(軌道の横に書いてある A,S)に関する議論が必要ですが、今回のテーマから大きく外れるので省略します。フロンティア軌道論は結合の変化の起こり易さを説明し、生成物の原子の状態から残りの結合を書き入れます(例：Diels-Alder 反応で発生する π 結合)、この理論や Woodward-Hoffmann 則による説明では軌道の変化自体を説明しているという違いがあります。

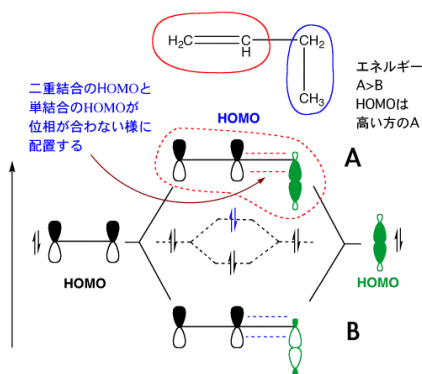
③ シグマトロピー転位

この反応は π 電子系に隣接する単結合が切断されると同時に π 電子上で新しい単結合が生成する転位反応です。例として **Claisen 転位** を挙げます。この反応は右のようにアリルビニルエーテルが γ,δ -不飽和カルボニル化合物に転位する反応です。この反応は椅子形遷移状態を経由していると考えられています。この軌道の重なりで結合の生成・切断が説明できるからです。

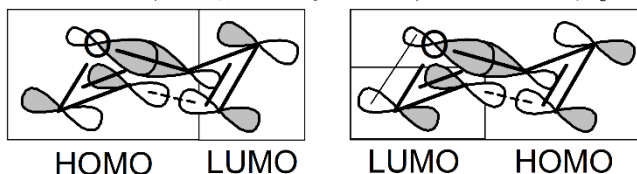


この反応をフロンティア軌道論で説明するには分子内に HOMO と LUMO を両方作り出して考える必要があります。この方法は単純で、例えば§2で水素分子の分子軌道を作り出す際に水素原子 2 つの原子軌道を足し引きしたように、今度は分子内の分子軌道同士を足し引きすればよいのです。例えば二重結合(π 結合)の HOMO とその隣の単結合(σ 結合)の HOMO を足し引きすれば二重結合+単結合の HOMO が得られます。この軌道の合成における具体的なエネルギー図を次に示します。

C=C二重結合とC-C単結合のHOMOからC-C-C-CのHOMOを作る方法



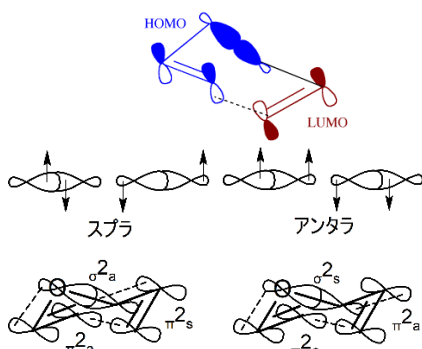
アリルビニルエーテルの軌道に HOMO/ LUMO を割り振ると次のようになります。



このようにして HOMO と LUMO を重ねることで転位反応が起こります。

DA反応と同様に2体相互作用で解析した例

[3,3]-シグマトロピー反応はHOMOとLUMOの相互作用で解析できる



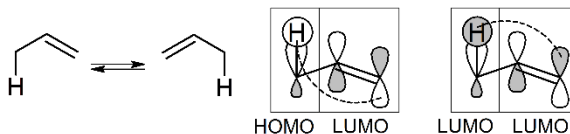
Woodward-Hoffmann 則を用いて説明することもできます。この反応では σ 結合も反応に関与しているため、 σ 結合のスプラ/アンタラを考えなければいけません。これは軌道の大きさが同じもので起こるか、違うもので起こるかを分けることで左のように分けることができます。これを踏まえたうえで、例えば左のように軌道が相互作用していると考えれば熱許容となります。

どの理論を用いても導き出される結果は同じで、この反応の立体選択性は中間体の形に依存していると言えます。



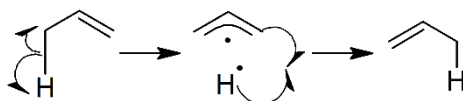
ところでシグマトロピー転位は σ 結合から数えて何個の原子が関与しているかで命名します。例えば Claisen 転位の場合[3,3]シグマトロピー転位となります。

ここで熱的シグマトロピー転位と光化学的シグマトロピー転位でどのように結果が変わるのか考えます。例として[1,3]シグマトロピー転位を挙げます。HOMO/LUMO を用いた軌道図でこの反応を表すと右のようになります。このとき



HOMO と LUMO が重なっているのが熱反応、LUMO 同士が重なっているのが光反応です。熱反応では水素原子が上面から下面へ移動しています。

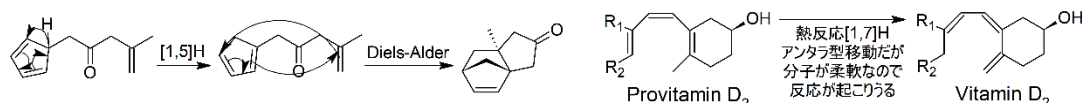
これを**アンタラ型移動**といいます。逆に光反応では水素原子が上面を滑っていますが、これを**スプラ型移動**といいます。大抵アンタラ型移動の方が立体的に困難で反応速度が遅くなりますが、今回の場合分子が剛直なので(曲げることができないので)熱反応は一切起こりません。そしてこれは二重結合が移動しない理由になっています(熱的[1,3]シグマトロピー転位が進行するなら、ほぼ全ての分子の二重結合の位置は一意に定まらないことになります)。逆に光反応なら水素と二重結合の移動が起こりうるということです。ちなみに光反応だとラジカル経由でも同じ生成物になる反応が起こります。



今回は熱反応に **HOMO/LUMO**、光反応

に **LUMO 同士**を考えましたが、当然ながら前者は **LUMO/HOMO**、後者は **HOMO 同士**を用いて考えることもでき、結果は一致します。

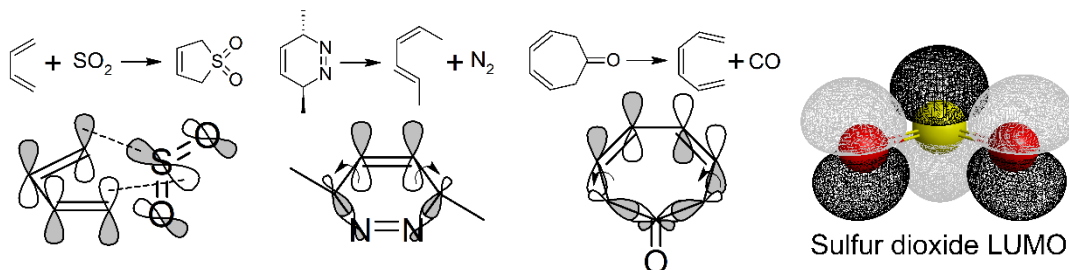
Woodward-Hoffmann 則を用いて簡単に定式化すると、カチオン/アニオンのない分子による[1,m]シグマトロピー転位は $m=4n+1$ のとき熱反応でスプラ型移動、 $m=4n+3$ のとき光反応でスプラ型移動となります。



とりあえずここまでで基本的なフロンティア軌道論の解説は完了していると思うので、以降の反応は色々と端折っておまけ程度に解説します。

④ キレトロピー反応

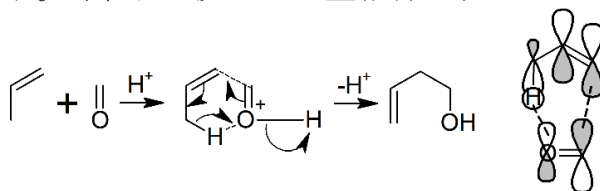
この反応はある分子の 1 つの原子が π 電子系の両端に同時に付加して環を形成する反応と逆反応のことです。[m+1]環化付加反応とも見なせます。



⑤ エン反応

この反応はアリル位に水素をもつアルケンと 2π 電子系との間で σ 結合の形

成を伴う水素移動が起こる反応です。環化付加反応の二重結合のうち1つが C-H 結合に置き換わったバ
ージョンとも見なせます。例と
して Prins 反応を挙げます。



§ 6 おわりに

過去に 18 ページにも渡る化研の部誌など存在するのでしょうか...

現代有機化学を学ぶ上で軌道の性質が大切であることを理解されている方はたくさんいらっしゃると思いますが、その上で「何故 sp^3 混成軌道はあの独特な形になるのか」「そもそも何故 s 軌道や p 軌道の相互作用で結合が生まれるのか」といった超素朴で根本的な疑問を解決されている方は少数ではないかと思っております。実際に原理は計算をゴリゴリ使わなければならぬ難しいものです(実際に僕が中 1 の時に有機化学の勉強に手が付けられなかったのは sp^3 混成軌道があの形になる理由が分からなかったからです)。しかし量子力学が発展している現代で、物理化学を土台として成り立っている有機化学を理解するには、当然ながら量子化学を含めた物理化学をある程度理解しているのが前提だと勝手に考えており、それをペリ環状反応という具体例を通してお伝えできていればいいと思います。最後になりましたが、(本当に何人いらっしゃるのか分かりませんが)最後までお読み下さった方々、貴重なお時間をありがとうございました。

参考文献

ボルハルト・ショア—現代有機化学(第 6 版)[下] 古賀憲司・野依良治・村橋俊一 監訳
ウォーレン有機化学(第 2 版)[下] 野依良治・奥山格・柴崎正勝・檜山爲次郎 監訳
量子力学 基礎からのアプローチ(第 1 版) 真船文隆 著
フロンティア軌道論で理解する有機化学(第 1 版) 稲垣都士・池田博隆・山本尚 著
Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions Ian Fleming 著
Wikipedia <https://ja.wikipedia.org> <https://en.wikipedia.org>
Chem-Station <https://www.chem-station.com/>
Harano Kazunobu Web Site <https://sites.google.com/site/harano2011/vuuki-kidou-ron>

画像引用

<http://cryo1.pc.uec.ac.jp/qc/lesson4.html> (一次元の波)

<http://spectra.nomoto.org> (分子軌道)

<http://kagakuimage.com/densihaiti.html> (カルシウムの電子配置)

http://ko-ko-kagaku.net/kagakukiso/4_9_denkiinseidotokyokusei.html (電気陰性度)