

有機化学 3 第 2 回

はじめに

- 反応機構などの図や一部の解説は手書きです。
難読箇所はお問い合わせください。
- この範囲は難解であるため、**できるだけ速やかに動画解説化をします**。進捗があればお知らせします。
- この資料に関する質問、意見、指摘等は、webサイトのコメント欄またはリンク集のメールアドレスへお願いします。
- この資料は Creative Commons CC0 1.0 Universal ライセンスのもとで提供されています。

目次 1 / 2

- フロンティア軌道理論
 - (反) 結合性分子軌道
 - HOMO-LUMO相互作用
- エポキシドの合成
 - Prilezhaevエポキシ化
- エポキシドの開環
 - 酸による開環
 - 多置換な炭素を攻撃する理由
 - 塩基による開環
- クラウンエーテル
 - クラウンエーテルの利用

原子を構成する電子は、波動関数で表されるsや sp_3 などという“原子軌道”(atomic orbital)に収まっているものとして扱われる。

2つの原子が結合するとき、それぞれの原子軌道の関数が“強め合う方法”と“弱め合う方法”で結合され、それぞれできた新たな軌道を“結合性分子軌道”“反結合性分子軌道”(σ結合ならσ軌道、 σ^* (スター)軌道という)と呼ぶ。



水素原子が結合して
結合性分子軌道 σ と
反結合性分子軌道 σ^* を
形成する様子。

普通、反結合性分子軌道は
空軌道である。

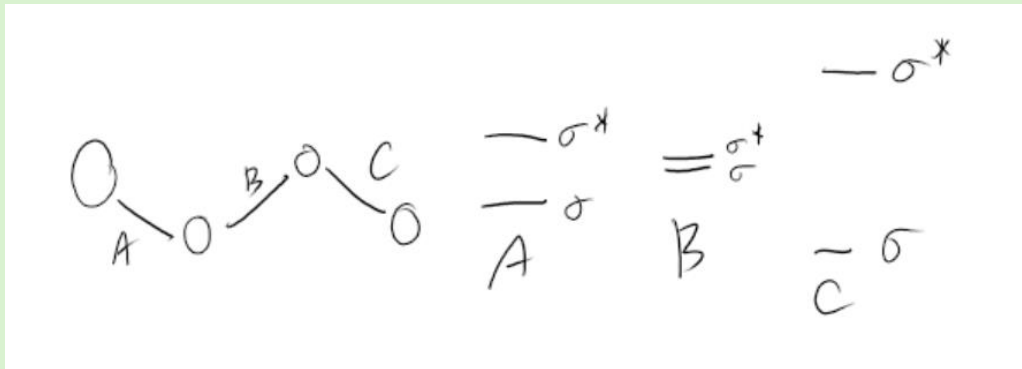
結合性軌道に電子が入ると結合を作る方向に、
反結合性軌道に電子が入ると結合を切る方向に反応が進む。

それぞれの分子軌道のエネルギーは同じ原子軌道から形成される
共役なものであるため、そのエネルギー変化は連動的である。

- ・ある結合が安定であるとき、結合性軌道のエネルギーは低く、
それに連動して反結合性軌道のエネルギーは高くなる。
- ・ある結合が不安定であるとき、結合性軌道のエネルギーは高く、
それに連動して反結合性軌道のエネルギーは低くなる。

それぞれの結合について、横線が
軌道のエネルギーを表している。

Bは不安定な結合、
Cは安定な結合である。



ある分子の中で最もエネルギーの高い占有軌道（通常は結合性軌道）を”HOMO”(Highest Occupied Molecular Orbital)、最もエネルギーの低い空軌道（通常は反結合性軌道）を”LUMO”(Lowest Unoccupied -)と呼ぶ。

二重結合（p軌道）やローンペア（n軌道）など、エネルギーの高い占有軌道はHOMOになりやすく、分極している結合や歪みの大きい結合など、不安定な結合の軌道はLUMOになりやすい。

ただし、すべてのLUMOが反結合性であるわけではなく、結合性軌道であっても空である場合がある。分子全体の電子配置により例外も存在する。

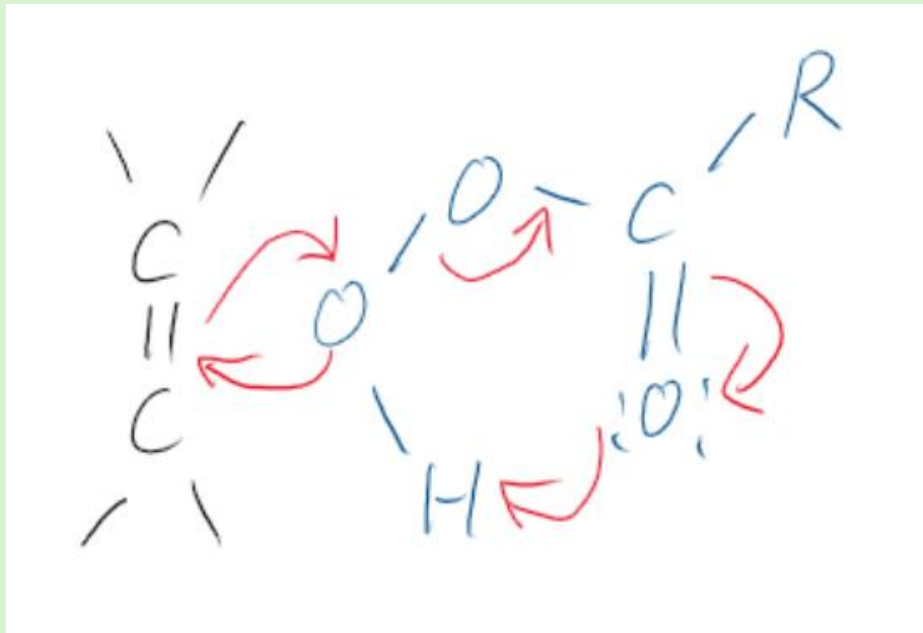
ほとんどの有機化学的反応は、
「ある分子のHOMOが別の分子のLUMOへ作用する」
ことを原理としている。Lewis酸塩基反応もこれにあたる。
こうなる理由は、その二分子の間で最もエネルギー的に近い
軌道が、HOMOとLUMOであるからである。

例えば、求核剤が CH_3X を $\text{S}_\text{N}2$ 攻撃する反応は、
求核剤のHOMO（エネルギーの高いn軌道）が
 CH_3X のLUMO（分極して不安定なCX結合の反結合性軌道）に
作用する反応である。

ただし、n軌道は結合に関与していない非結合性軌道なので、
HOMOであるが結合性軌道ではない。

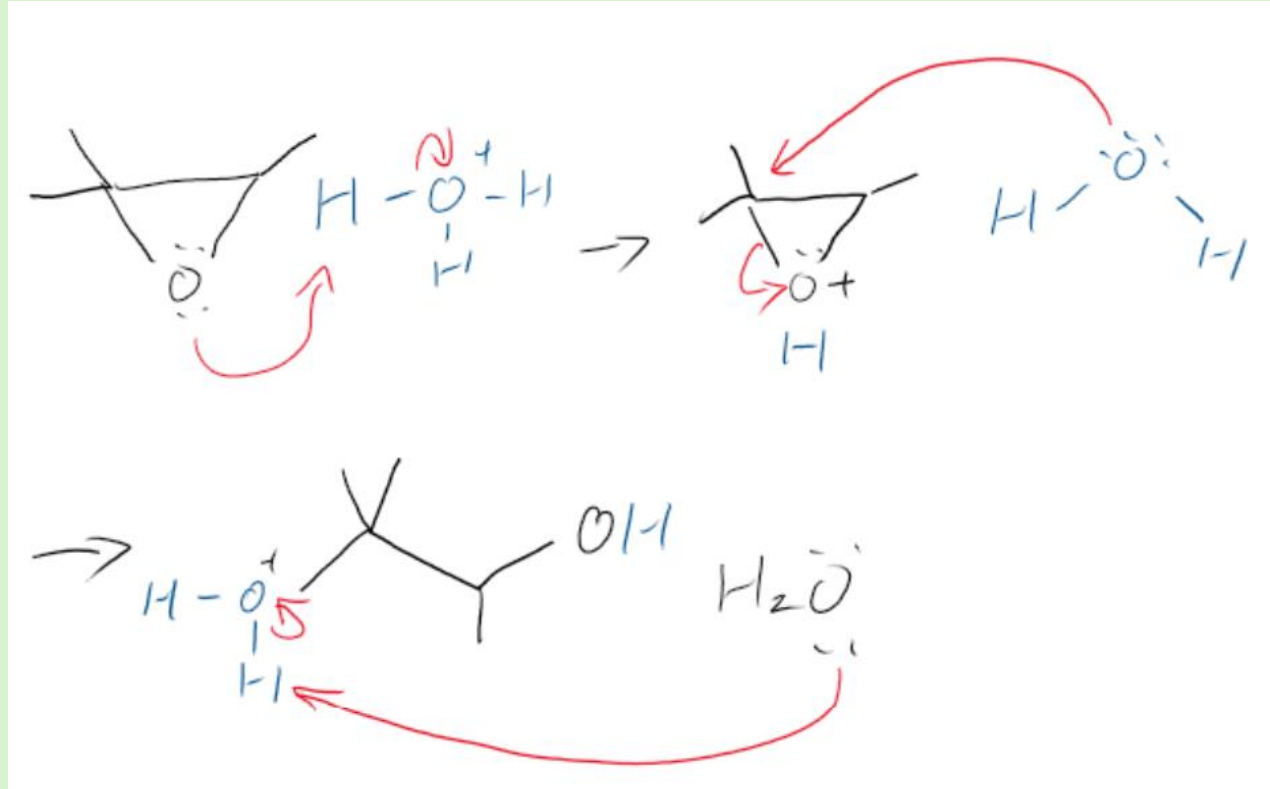
エポキシドは、アルケンをmCPBA(メタクロロ過安息香酸)と反応させることで得られる。

これは一見複雑な協奏反応である。しかし、アルケン π 結合のp軌道は、エネルギーが高くHOMOであり、過酸のO-O結合は非共有電子対の反発によって不安定、つまり σ^* のエネルギーが低く、LUMOである。



それが分かれば、それらの相互作用による電子の移動（左上）が原動力であり、他の協奏的電子移動は反応の進行をより安定なルートで進めるために起こっていることが分かる。

エポキシドを酸性触媒化にいくと、Oがプロトン化され、非常に強力な電子求引性を持つ。それによって隣接するCが比較的大きな $\delta+$ を帯び、 S_N2 的な求核攻撃の対象となる。ただし、この時、より多置換な方のCが攻撃の対象となる。



最後は脱プロトンによって、1,2ジオールが生成する。

多置換炭素が攻撃される理由について、中間体のカルボカチオンの安定性以外の視点を解説する。

アルキル基は誘起効果によって電子供与基である。

普通は結合する原子の+を緩和するように働くが、この場合はOHの電子求引性が非常に強く、電子がOに引かれる“流れ”を作ってしまう、逆に $\delta+$ を強調している。

それによってC-O結合が大きく分極し、もう片方のC-O結合よりも不安定、つまり結合性軌道のエネルギーが高く、反結合性軌道のエネルギーが低くなっている。

こうして、より多置換な側のC-O結合の反結合性軌道がLUMOとなるので、優先的に反応の対象となる。

補足として、H₂OのHOMOはローンペアのあるn軌道である。