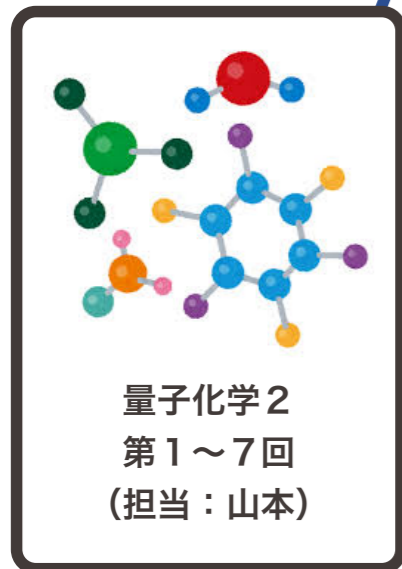
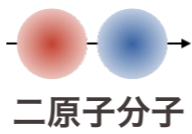


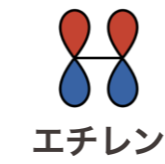
量子化学 2 : 第 5 回



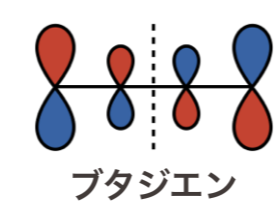
量子化学1の
学習内容を
「復習」する



第1回
二原子分子の電子状態を変分原理で解く (復習)

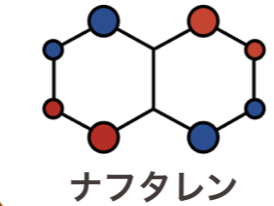


第2回
エチレンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

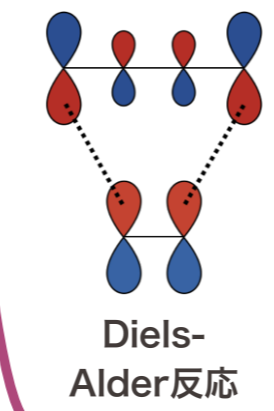


第3回
ブタジエンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

第4回
ブタジエンの分子軌道から
化学的性質を予想する



第5回
芳香族分子の分子軌道から
化学反応性を予測する



第6回
分子軌道から共役分子系の
化学反応を読み解く

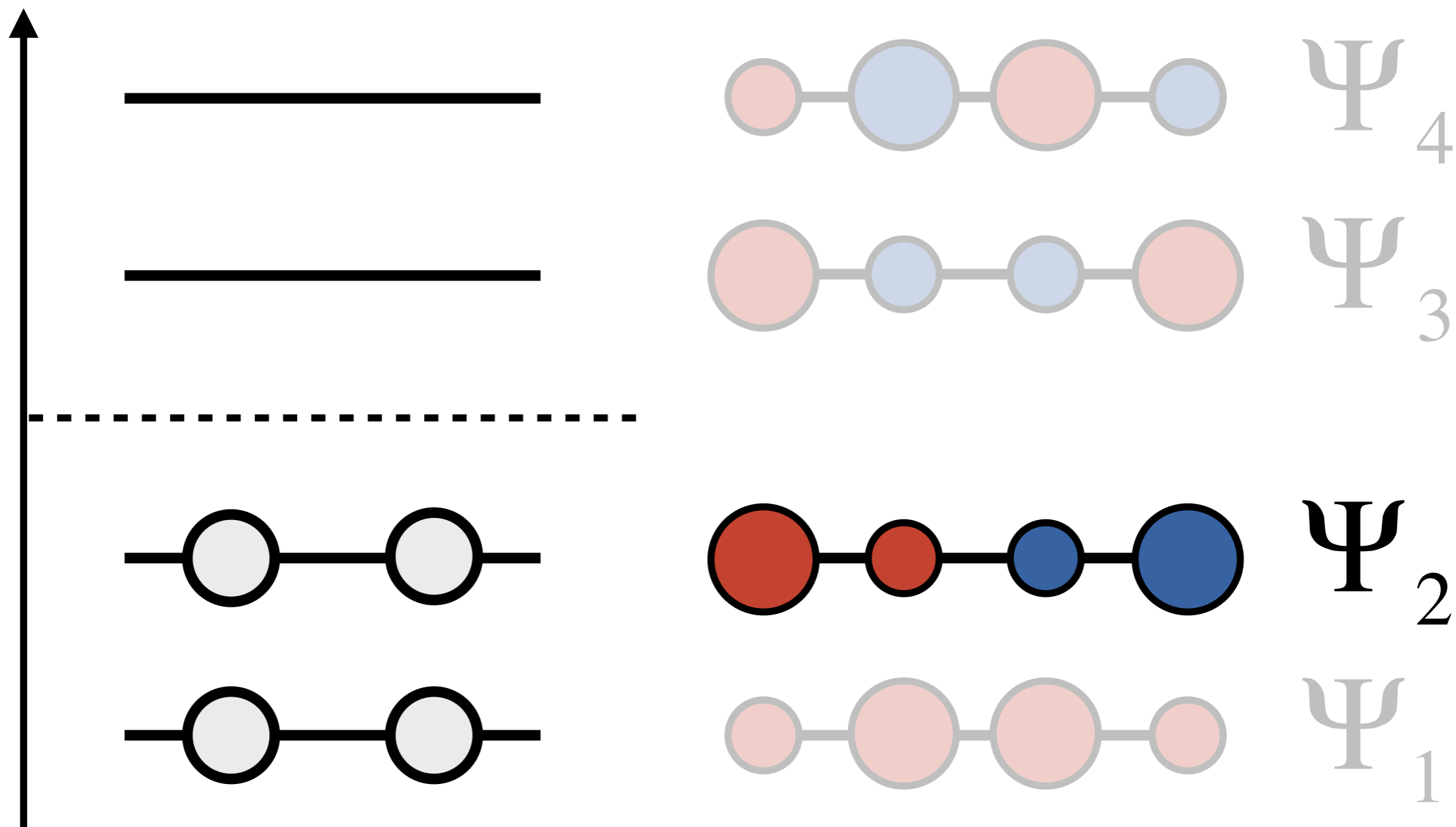
共役分子系の
量子化学を深
く理解する

「基礎」
電子状態を解く方法を
理解する・使いこなす

「応用」
分子軌道を読み解いて
分子の性質を予測する

前回の宿題

Q) ブタジエンから電子を奪ってカチオンにすると？



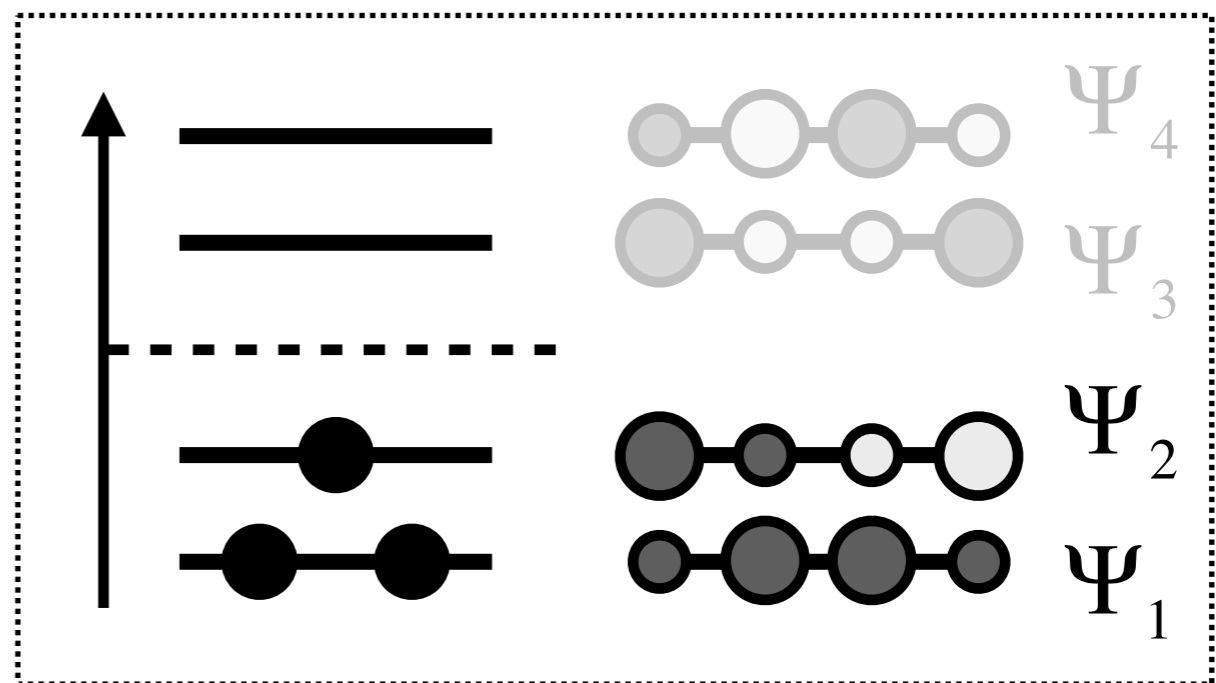
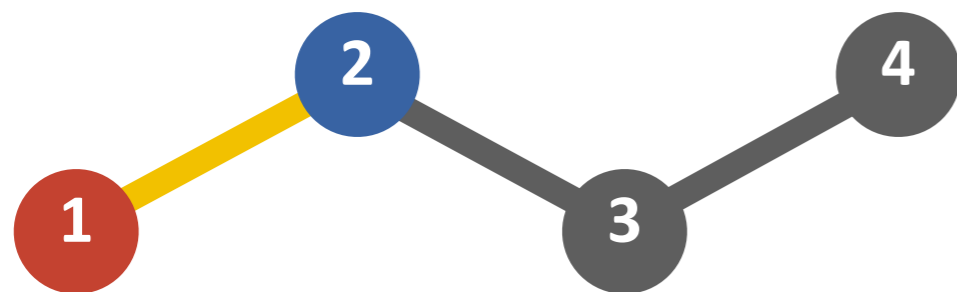
ブタジエンカチオンの結合次数は

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

$$P_{12} = 2 \times (+0.3717) \times (+0.6015) \quad \Psi_1$$

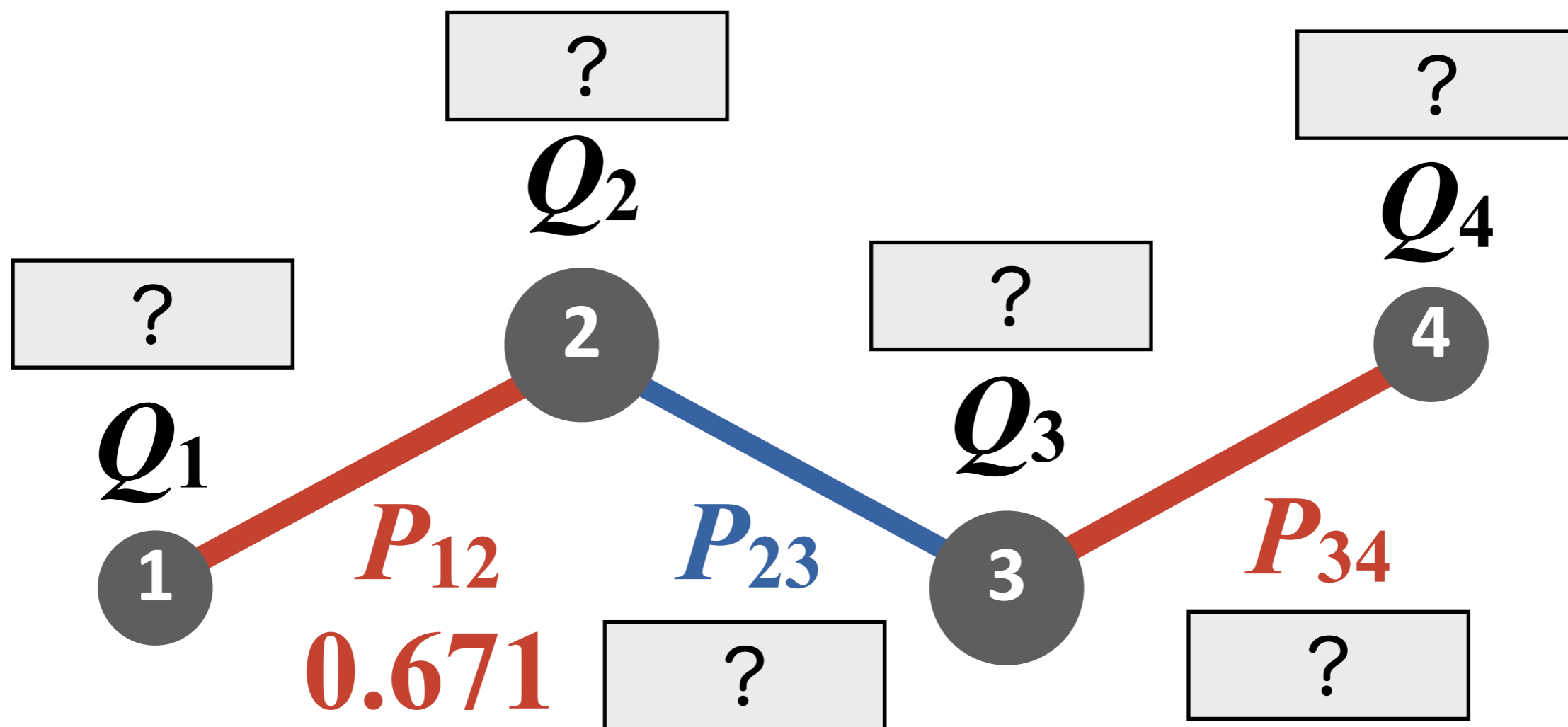
$$+ 1 \times (+0.6015) \times (+0.3717) \quad \Psi_2$$

$$= \boxed{\text{演習(9) 問5}}$$



演習プリント (9)

問5) ブタジエンカチオンの3つの π 結合の結合次数
 P_{uv} の値を答えよ。



ブタジエンカチオンの電子密度は

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

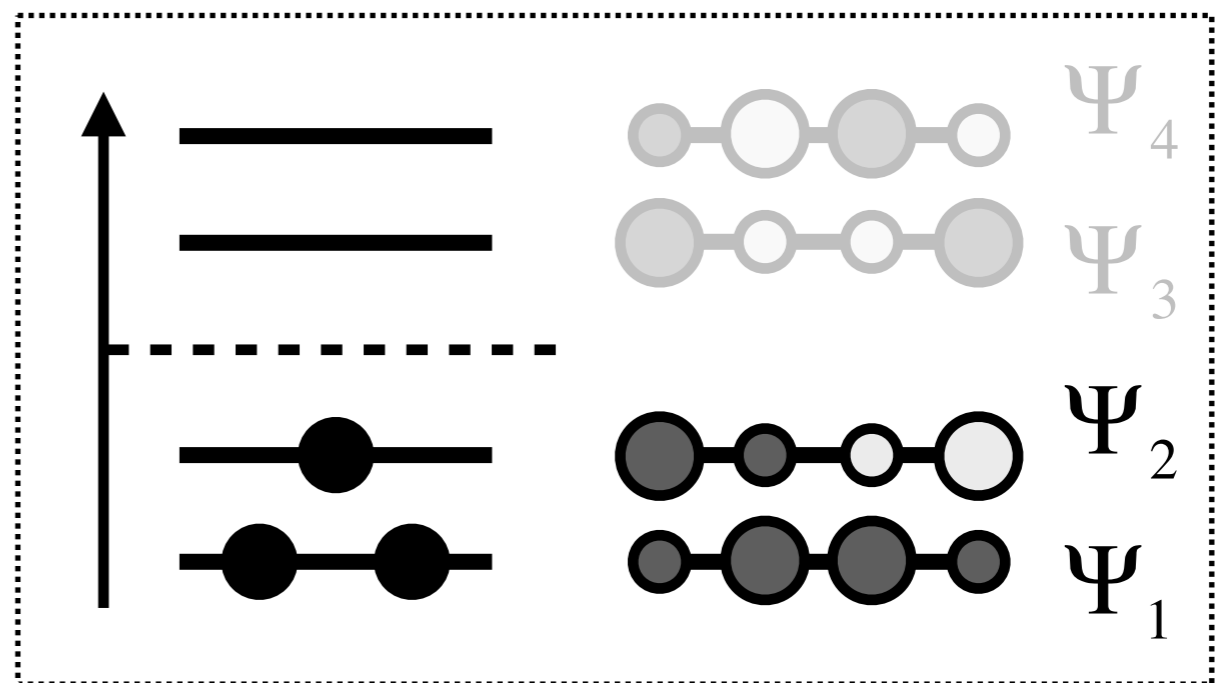
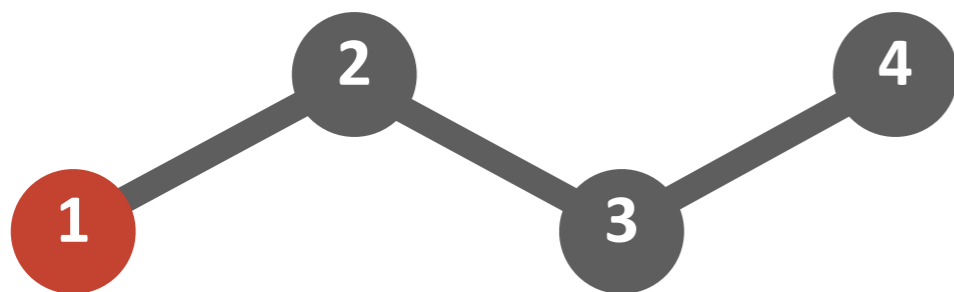
$$Q_1 = 2 \times (+0.3717)^2 + 1 \times (+0.6015)^2$$

Ψ₁

Ψ₂

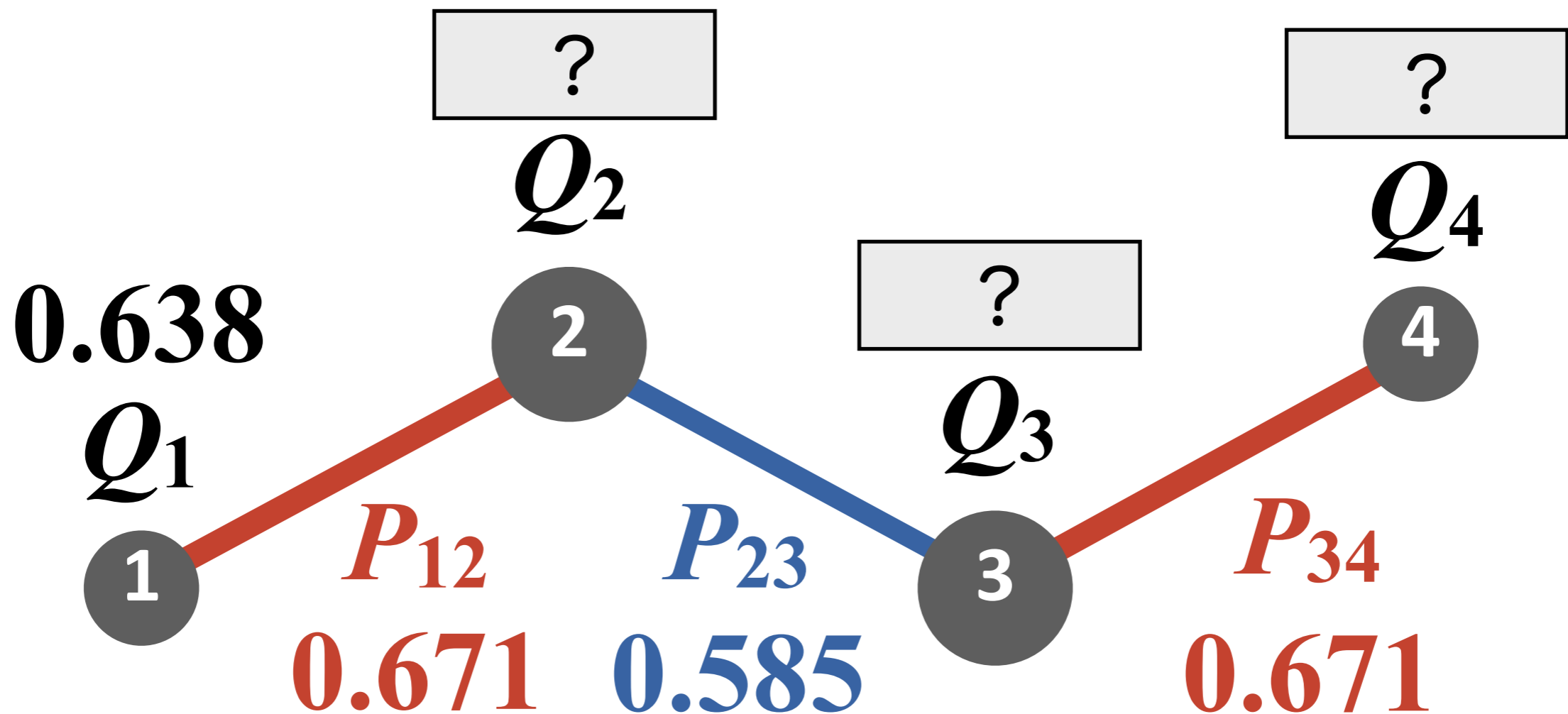
$$1 - \frac{1}{4} = 0.75$$

= 演習(9) 問6

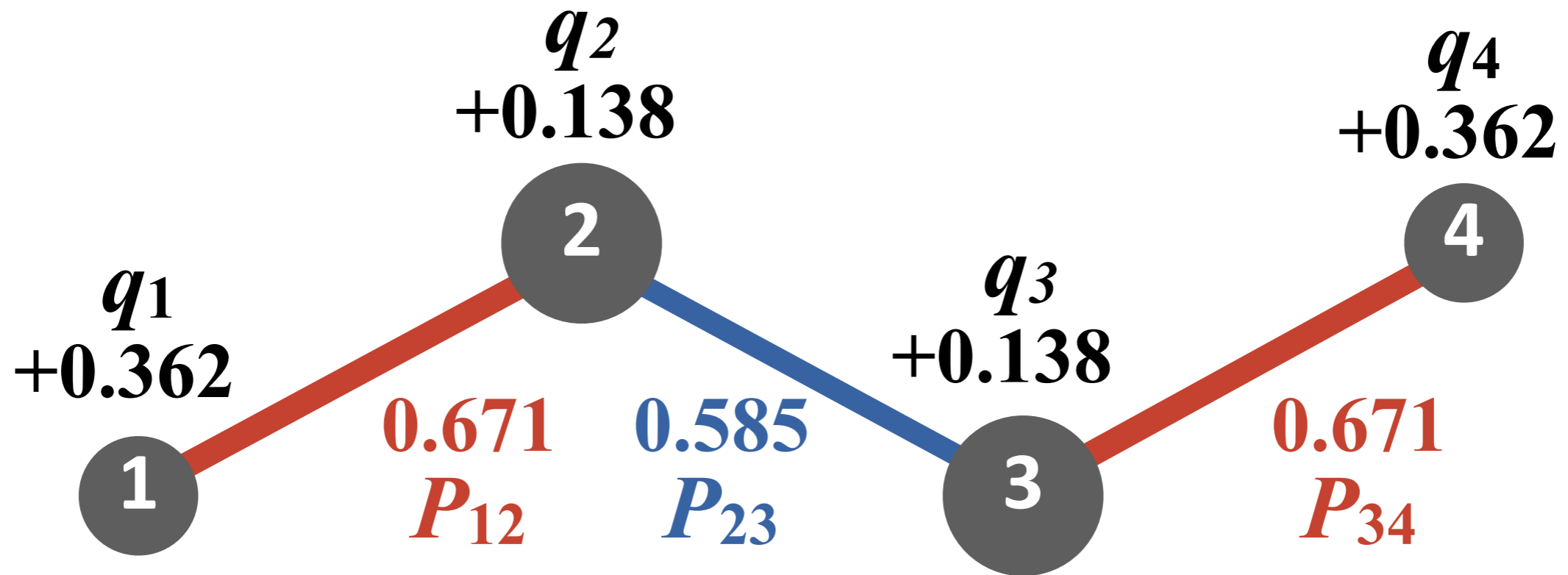


演習プリント (9)

問6) ブタジエンカチオンの4つの炭素原子上の
 π 電子密度 Q_u の値を答えよ。



ブタジエンカチオンの電子密度・結合次数



部分電荷が**大きい**

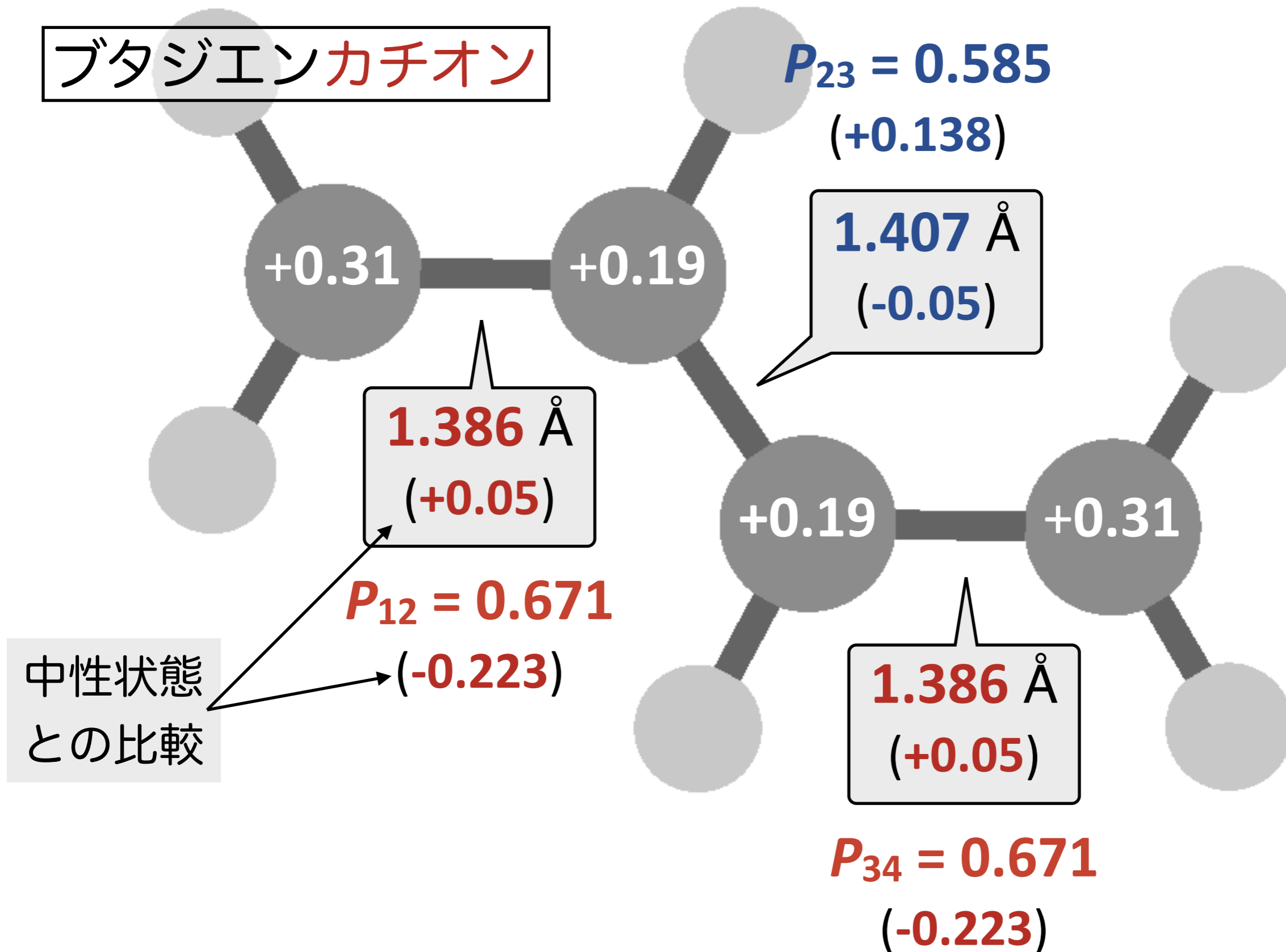
部分電荷量： $q_u = 1 - Q_u$

電子密度が**小さい**

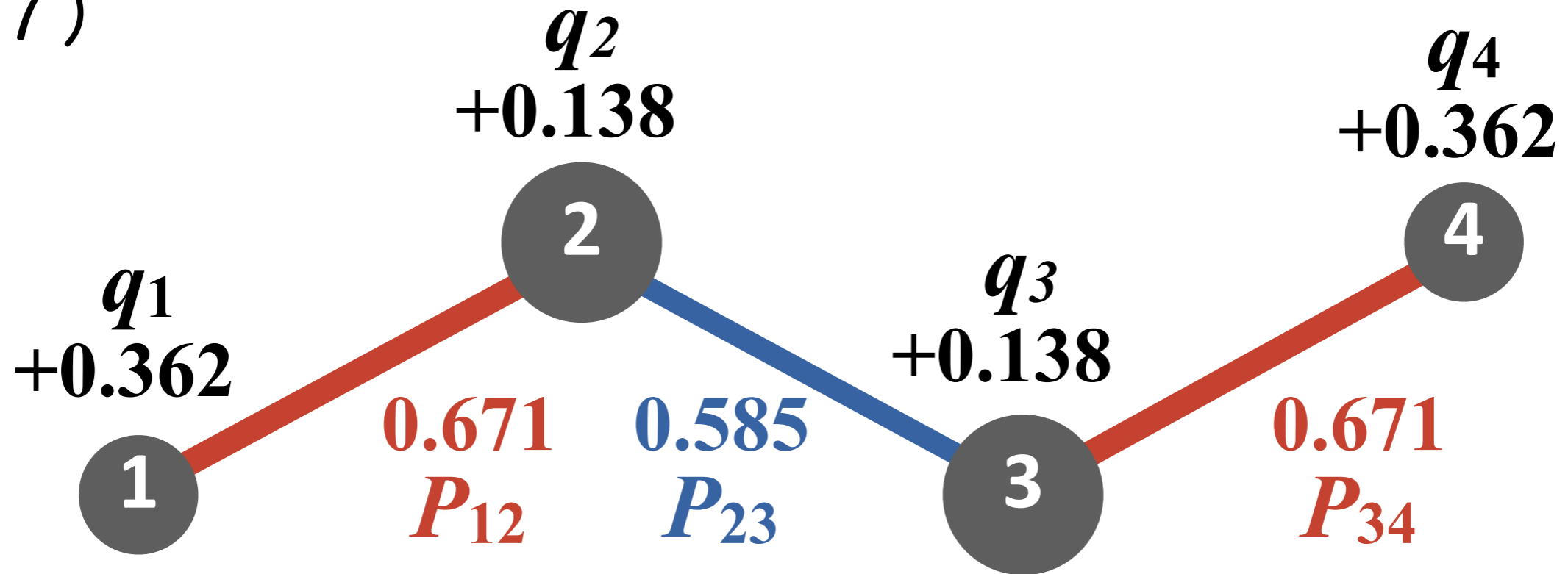
π 電子密度： Q_u

Q) 高精度な量子化学計算と比較すると？

ブタジエンカチオン



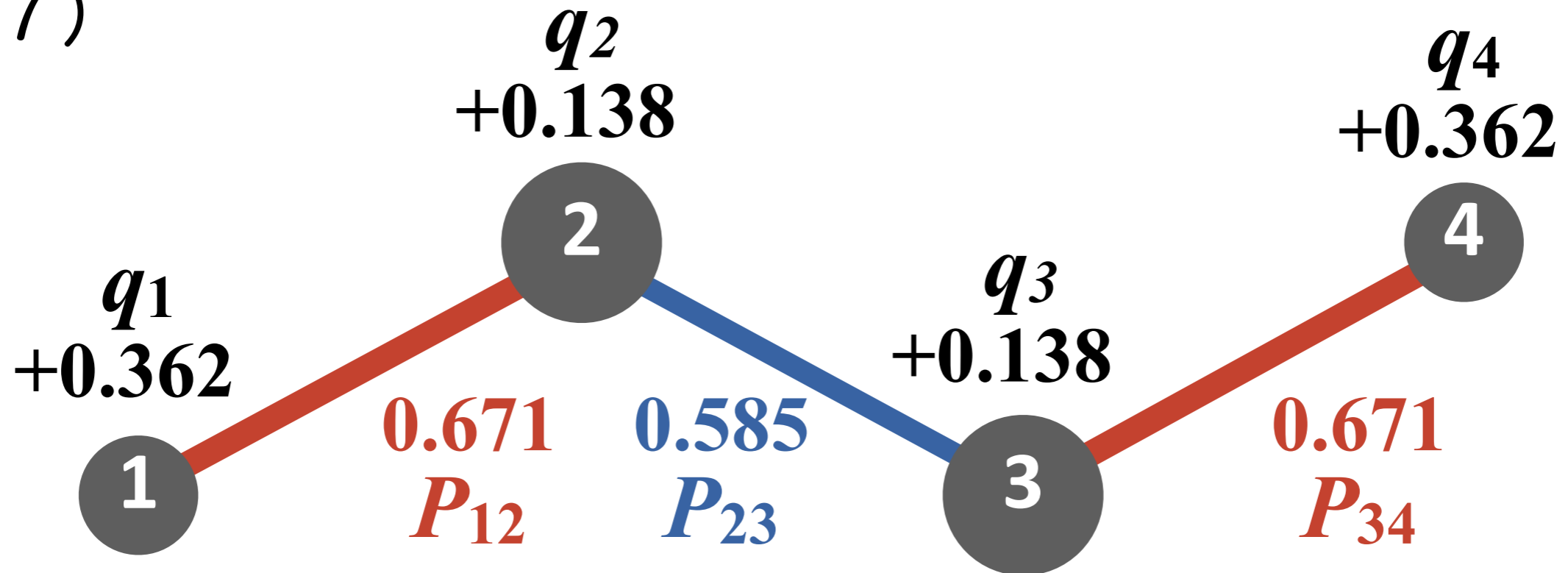
問7)



負（マイナス）の電荷を帯びた原子や分子が近づいたときには、1番目の炭素原子よりも、
2番目の炭素原子の方に強く引きつけられる

正・誤

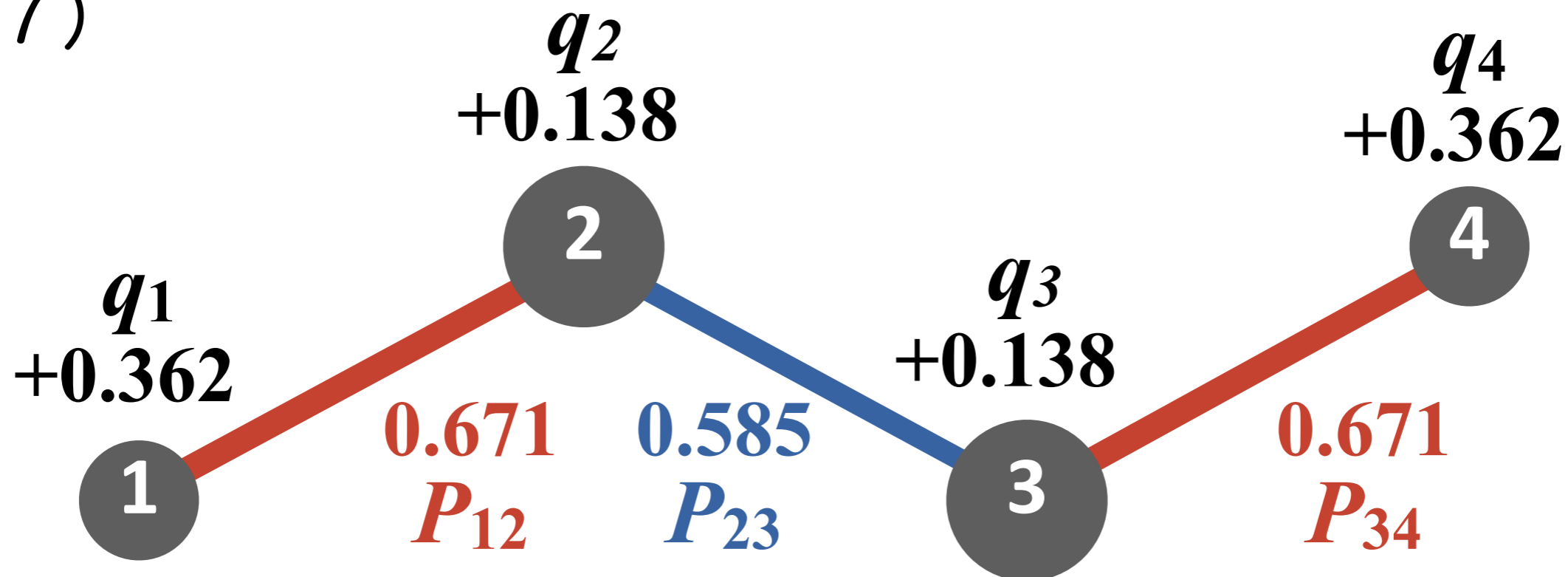
問7)



正（プラス）の電荷を帯びた原子や分子が近づいたときには、3番目の炭素原子よりも、4番目の炭素原子の方に強く引きつけられる

正・誤

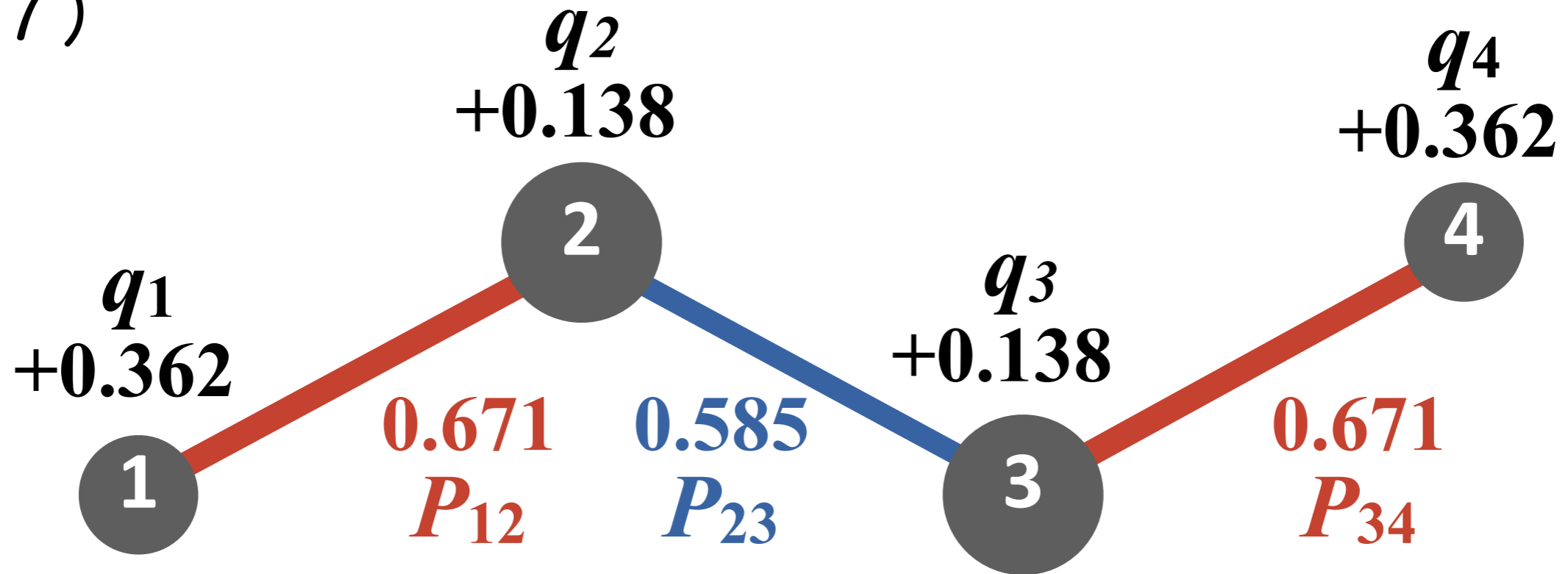
問7)



1番目と2番目の炭素間を繋ぐ結合は、
中性状態に比べて長くなる

正・誤

問7)

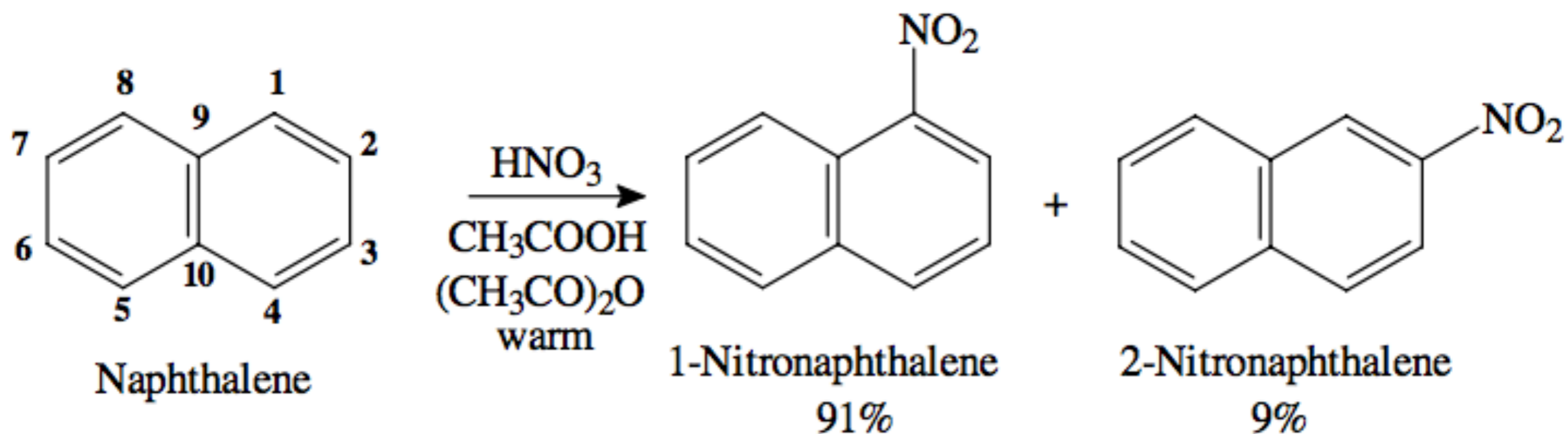


2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合は、
中性状態に比べて長くなる

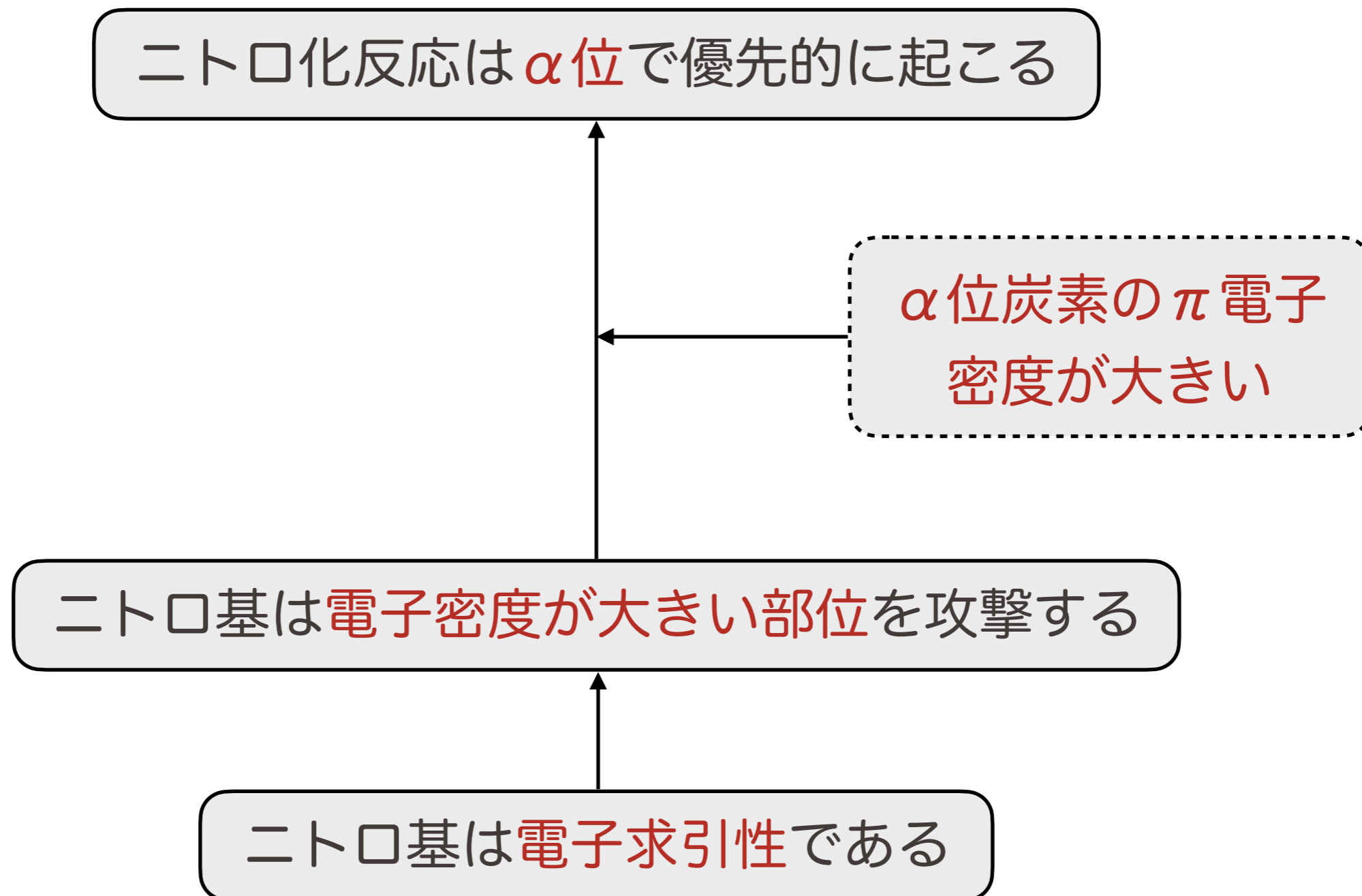
正・誤

化学反応性を予測する

Q) ナフタレンのニトロ化反応（求電子置換反応）はなぜ「1位（ α 位）」で優先的に起こるのか？



Q) ナフタレンのニトロ化反応（求電子置換反応）はなぜ「1位（ α 位）」で優先的に起こるのか？



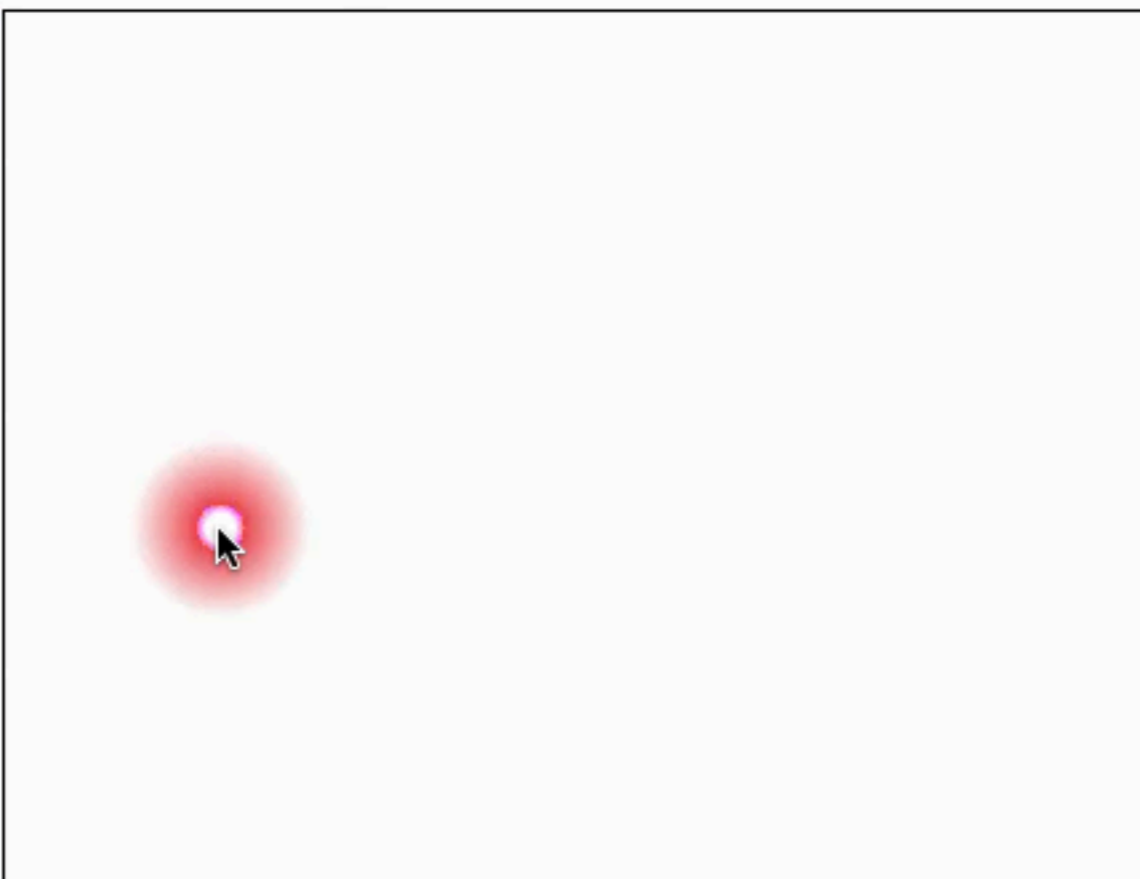
http://m.hulis.free.fr/hulis.html

HuLiS HTML5 is a Huckel and Lewis program for tablets and smartphones

Huckel

Navigation icons: Home, Back, Settings, HuLiS

Buttons: \updownarrow , \circlearrowright , \bullet , Sort, i, hij, Ψ_i , q_i , Results, Erase all



Energy level diagram with levels from -3 to 3.

Charge:

Lewis Mesomery

Buttons: Generate all, Create, Results, Erase 1, Erase mesomery, %

Add new atoms by clicks and drag and drop in the central panel

Choose the number of structures : n=0

Ψ_{tot}

E_{tot}

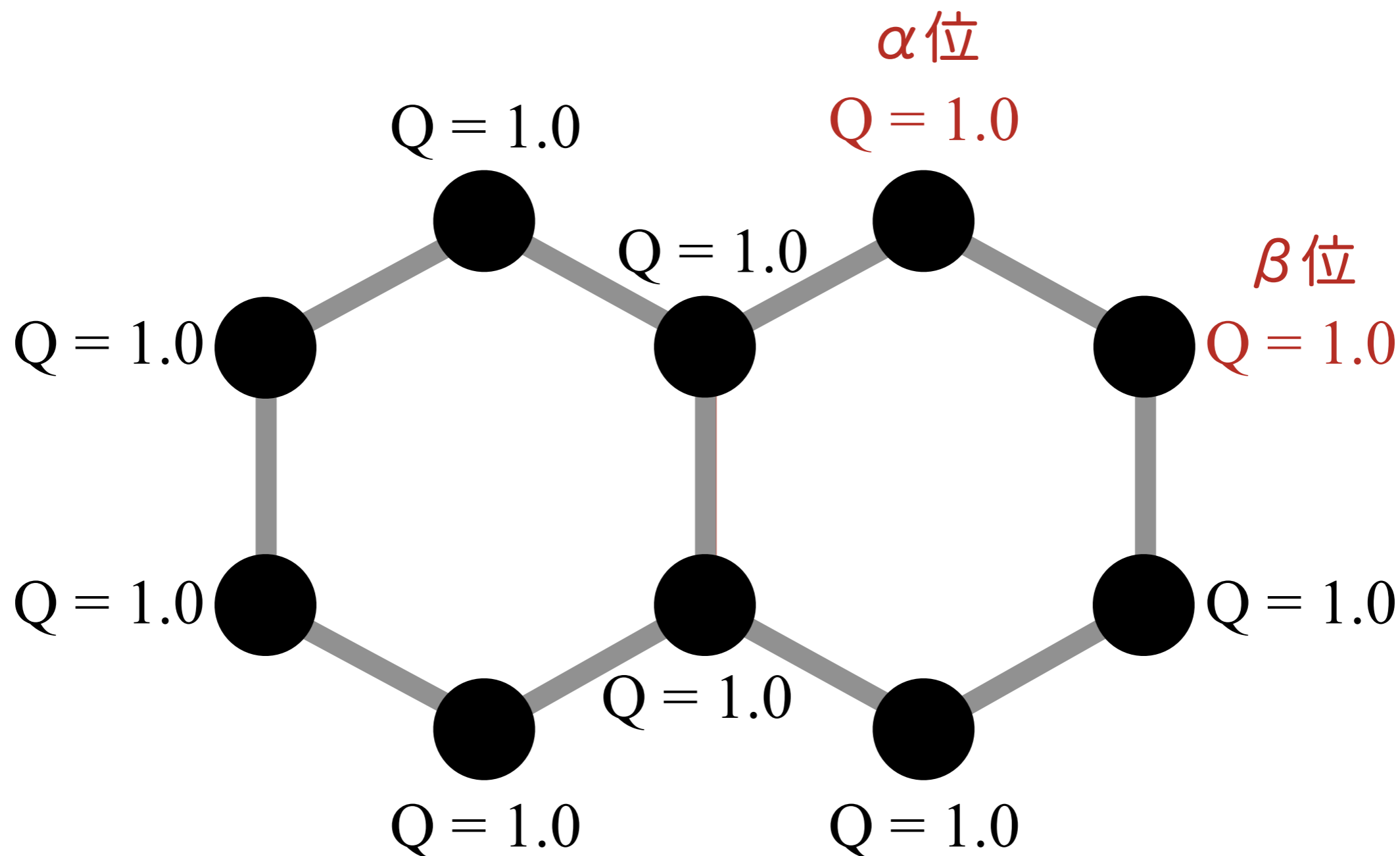
\langle \rangle

\rangle

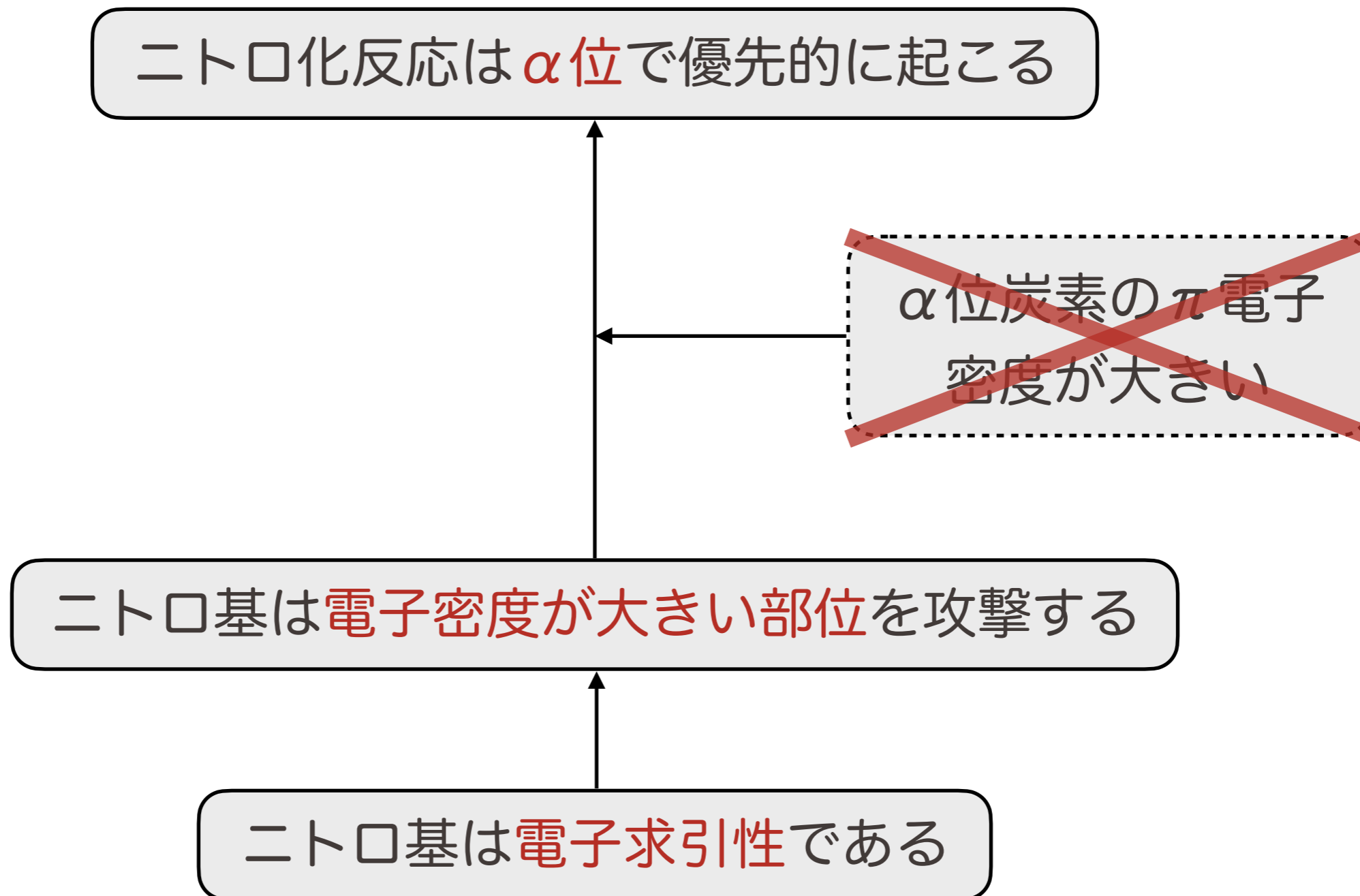
Q) ナフタレンの π 電子密度は？

部分電荷量： $q_u = 1 - Q_u$

π 電子密度： $Q_u = 1 + q_u$



Q) ナフタレンのニトロ化反応（求電子置換反応）はなぜ1位（ α 位）で優先的に起こるのか？

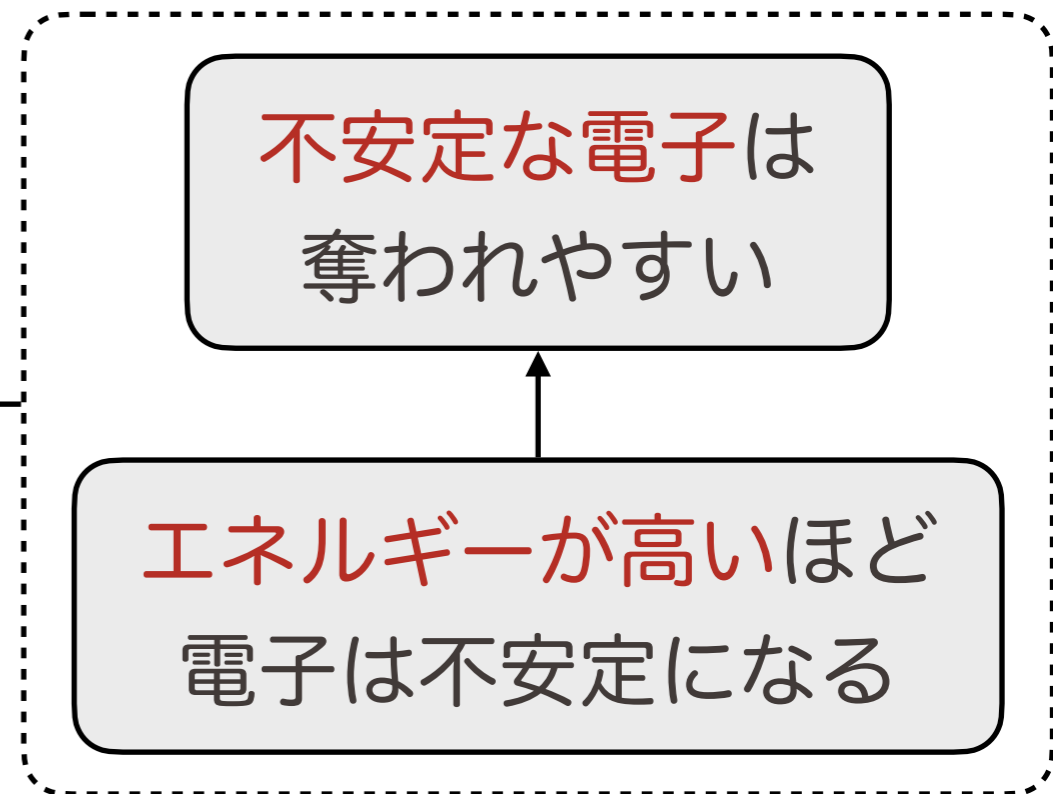


Q) 求電子試薬に「奪われやすい電子」があるのでは？



Q) 求電子試薬に「最も奪われやすい」電子は？

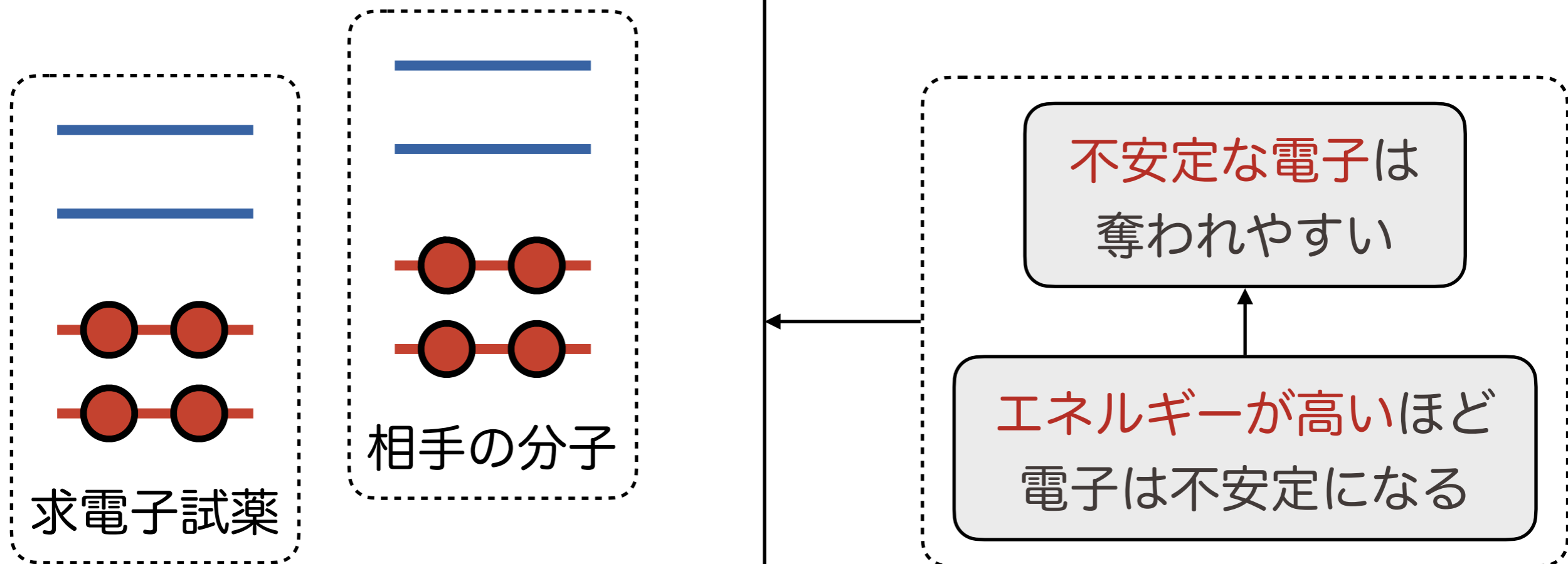
「最も奪われやすい」のはHOMOの電子である



HOMOの電子が「最もエネルギーが高い」

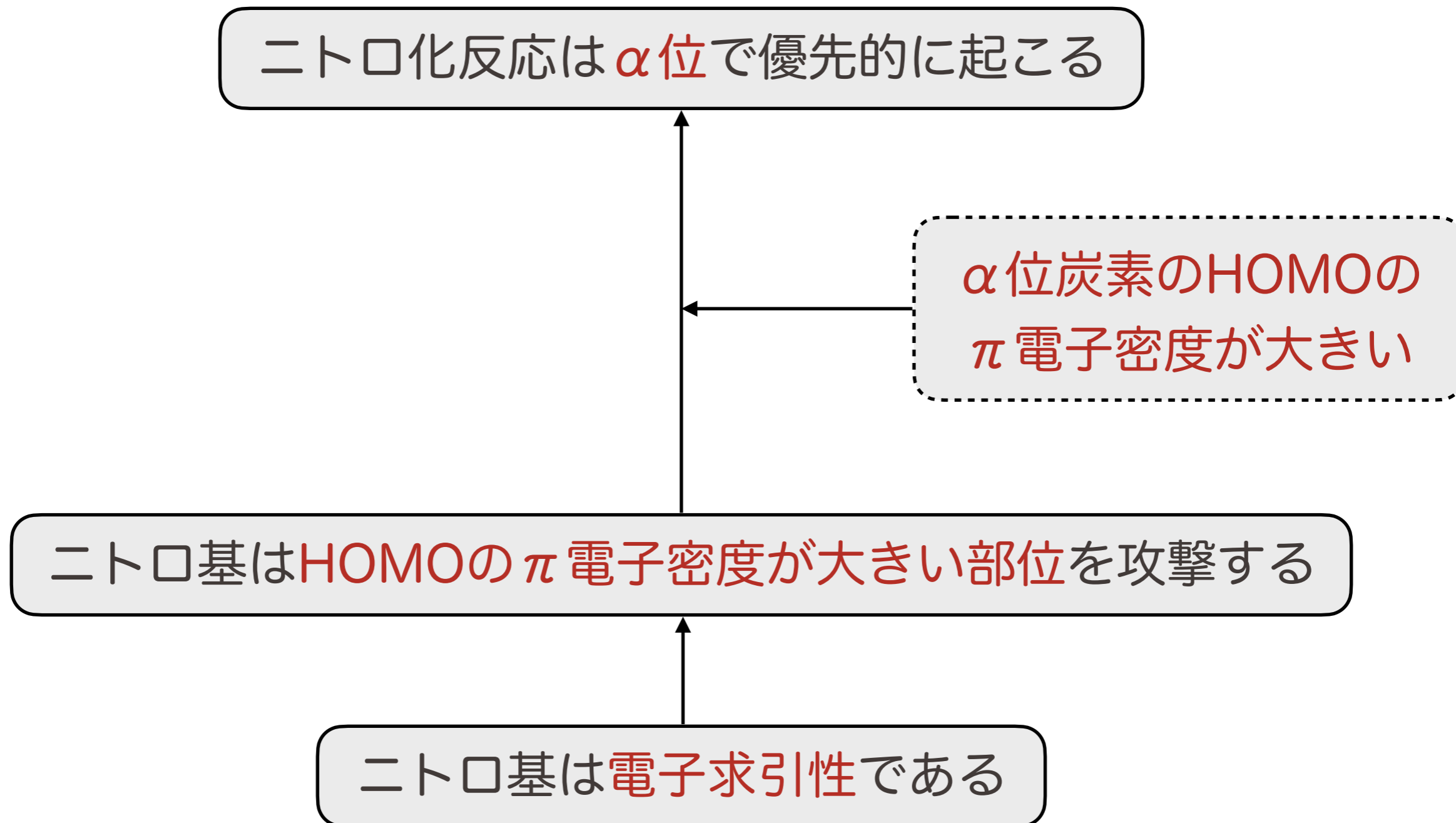
Q) 求電子試薬に「最も奪われやすい」電子は？

「最も奪われやすい」のはHOMOの電子である



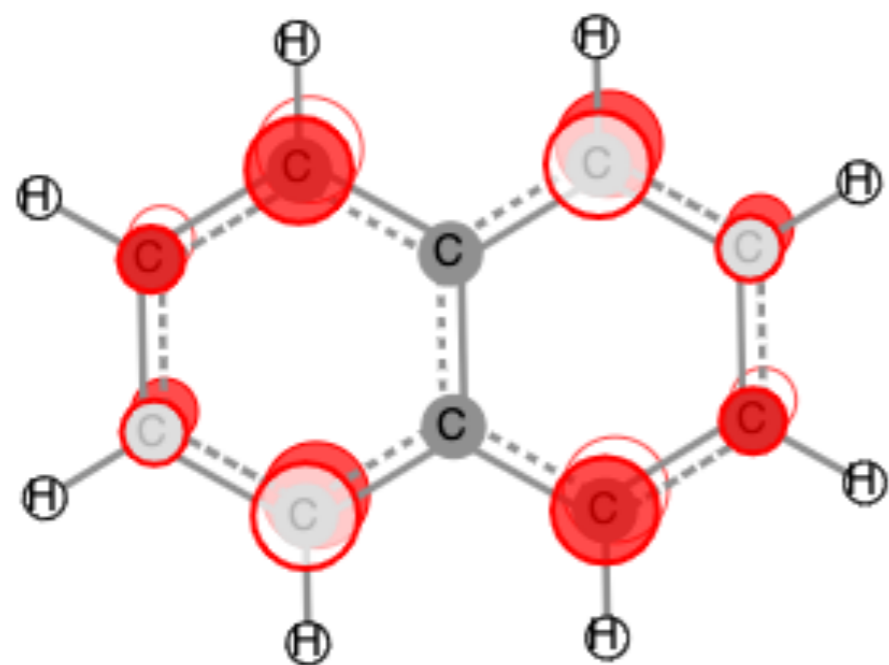
HOMOの電子が「最もエネルギーが高い」

Q) ナフタレンのニトロ化反応（求電子置換反応）はなぜ1位（ α 位）で優先的に起こるのか？



Q) ナフタレンの「HOMOの π 電子密度」は？

A) HuLiS を使って解析すると…



HOMO

$$Q_u^{(\text{HOMO})} = 2 \left(C_u^{\text{HOMO}} \right)^2$$

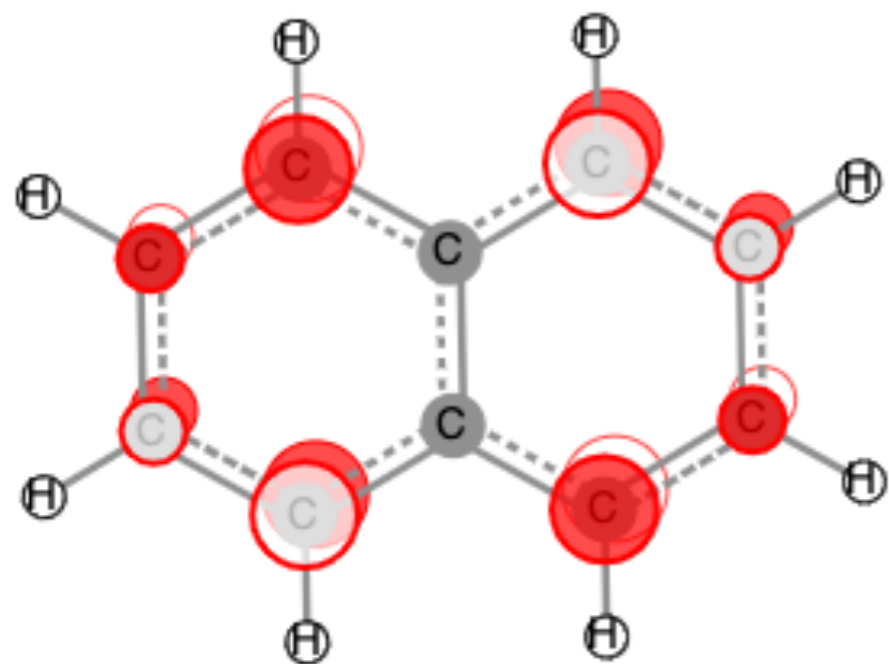
$$Q_\alpha^{(\text{HOMO})} = 2 \times (0.43)^2 = 0.37$$

$$Q_\beta^{(\text{HOMO})} = 2 \times (0.26)^2 = 0.14$$

	展開係数		π 電子密度
α 位	0.43	➔	0.37
β 位	0.26	➔	0.14

Q) ナフタレンのニトロ化反応（求電子置換反応）はなぜ1位（ α 位）で優先的に起こるのか？

ニトロ化反応は α 位で優先的に起こる



α 位炭素のHOMOの
 π 電子密度が大きい

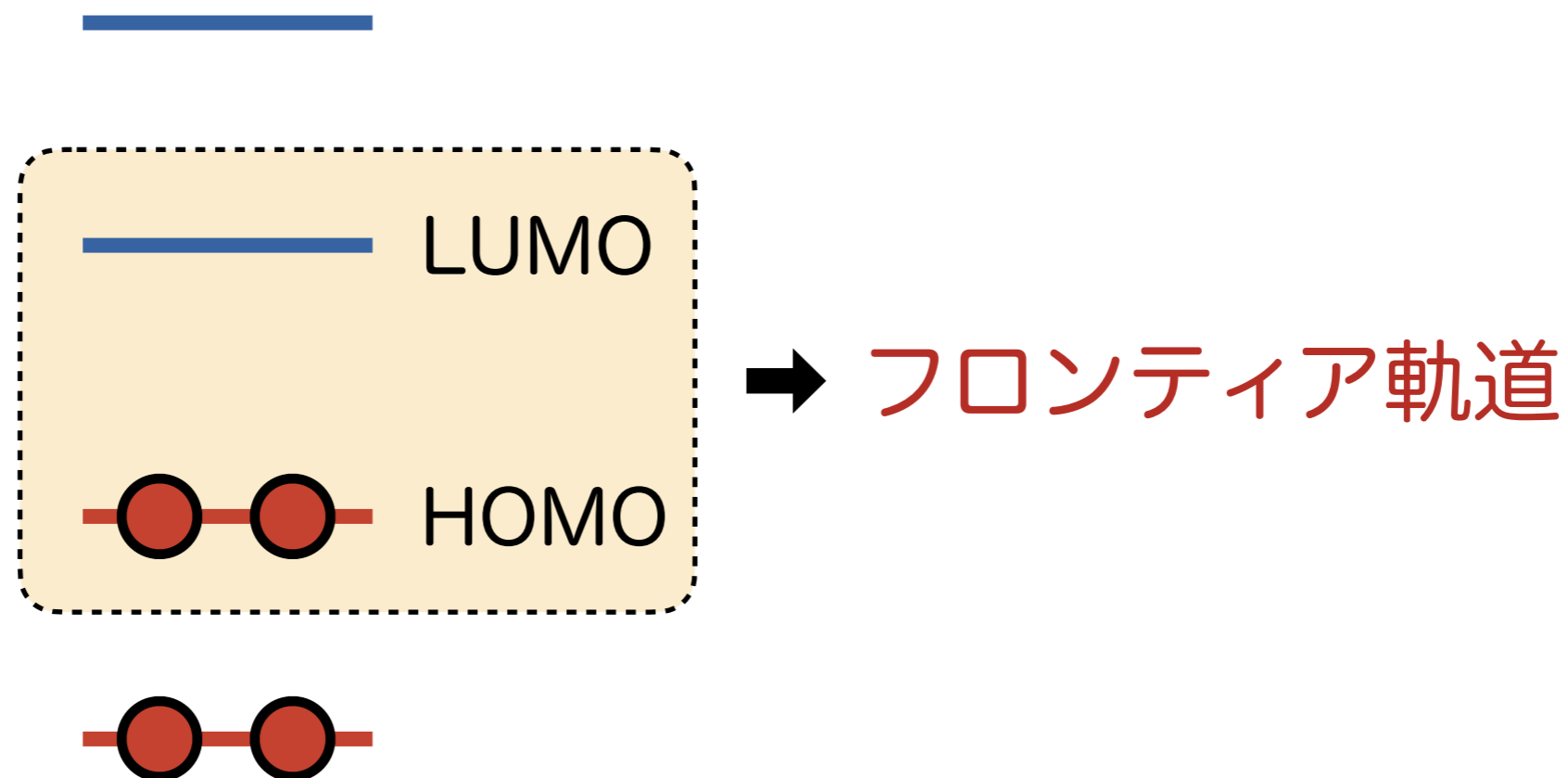
ニトロ基はHOMOの π 電子密度が大きい部位を攻撃する

ニトロ基は電子求引性である

フロンティア軌道理論

Q) 化学反応の主役を果たすのはどのような軌道か？

A) エネルギー的に最も不安定な占有軌道 (HOMO) と最も安定な非占有軌道 (LUMO) である



Q) フロンティア軌道に基づくと、
化学反応を予測することができるのでは？

A) できる → フロンティア軌道理論

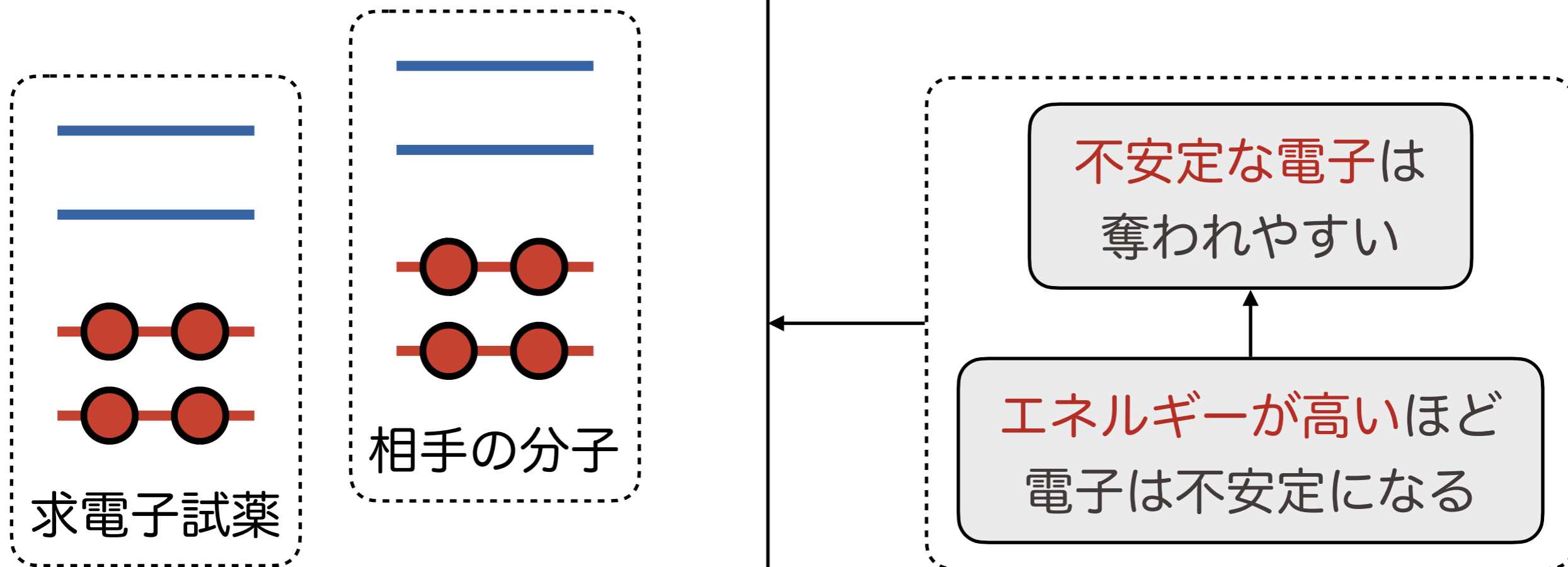


福井謙一 (1918~1998)

1981年にノーベル化学賞を受賞

Q) 求電子試薬に「最も奪われやすい」電子は？

「最も奪われやすい」のはHOMOの電子である

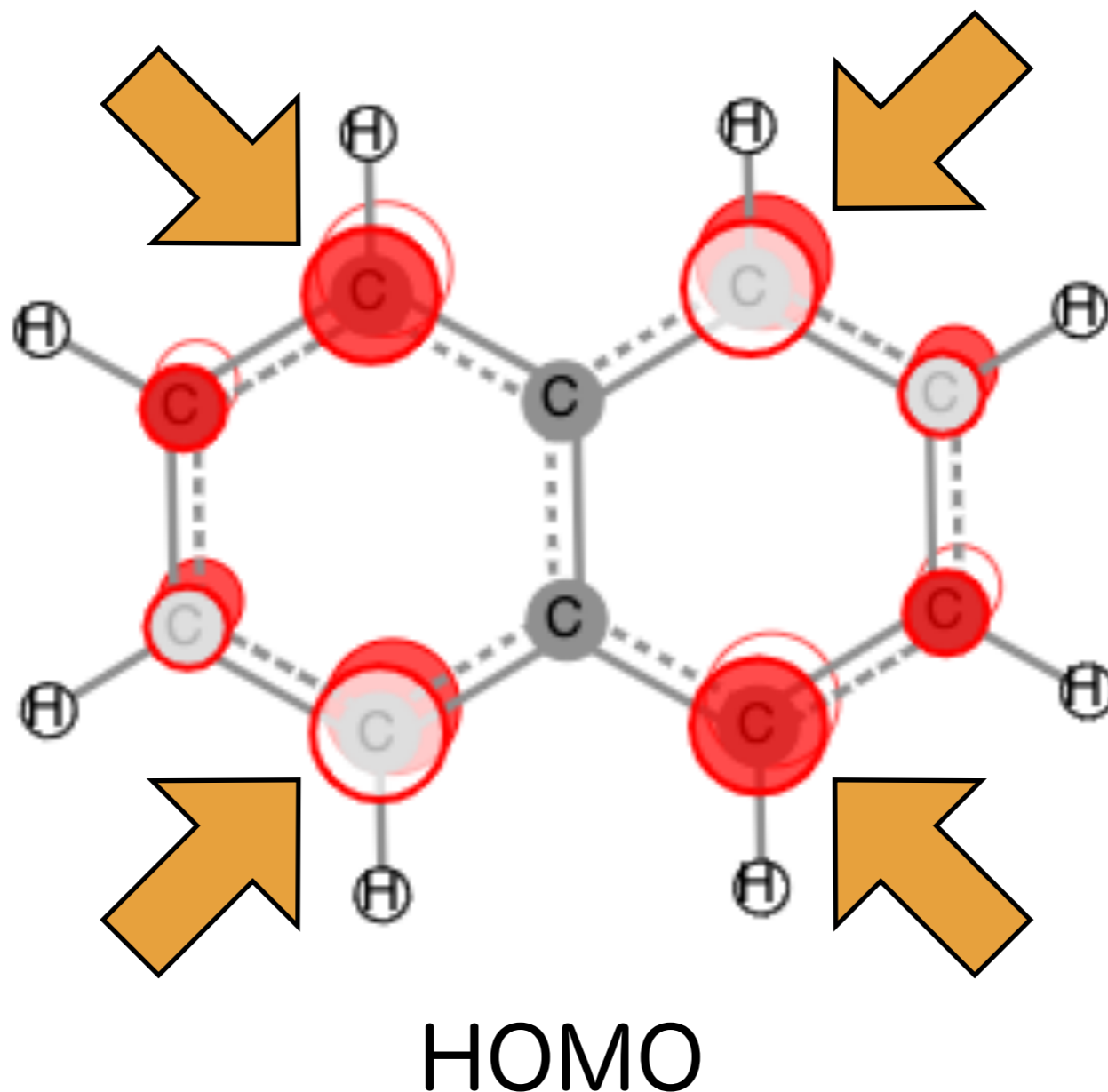


HOMOの電子が「最もエネルギーが高い」

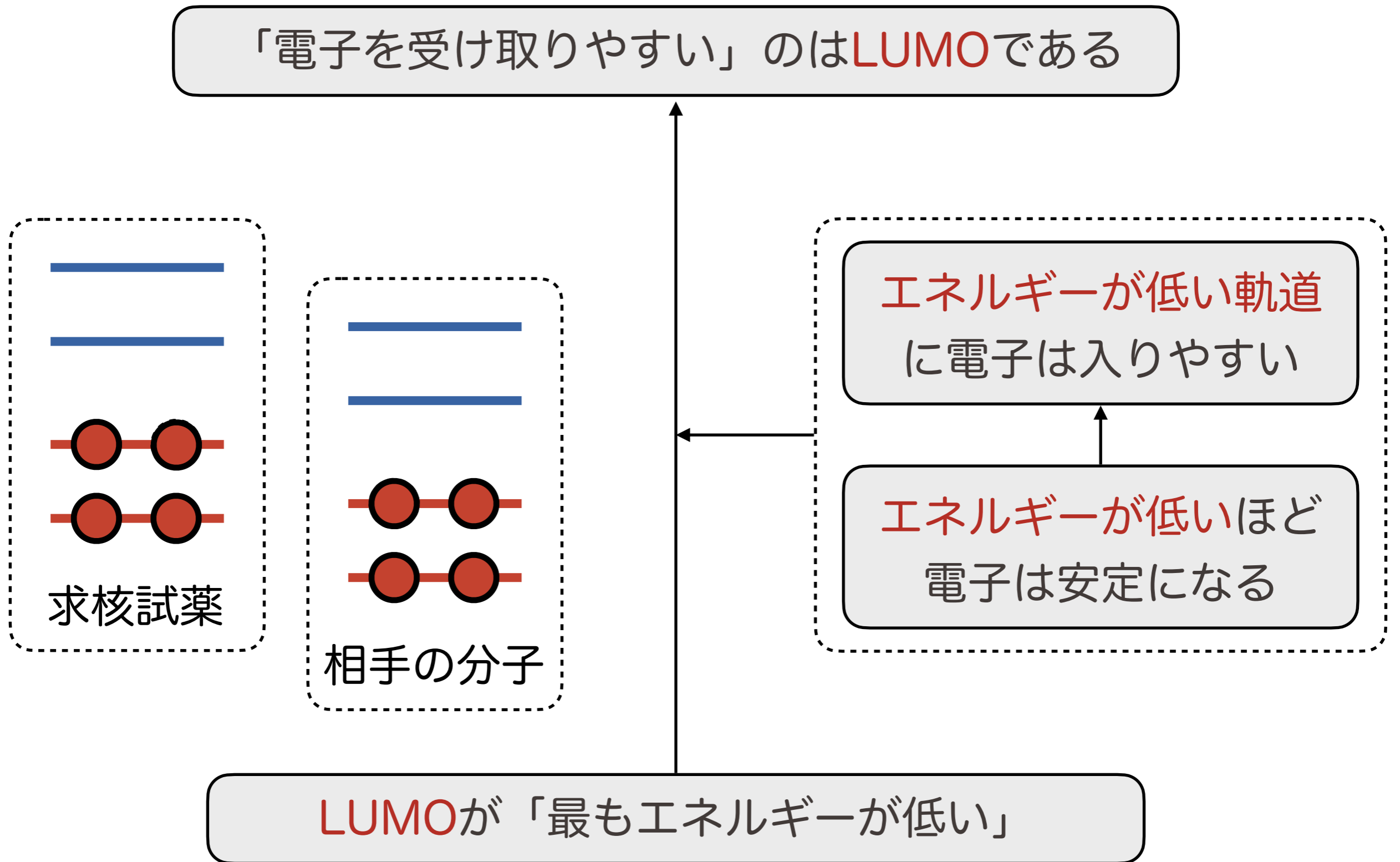
フロンティア軌道理論に基づくと…

Q) 求電子試薬は，分子のどの部位と反応するか？

A) HOMOの π 電子密度が大きい部位 と反応する



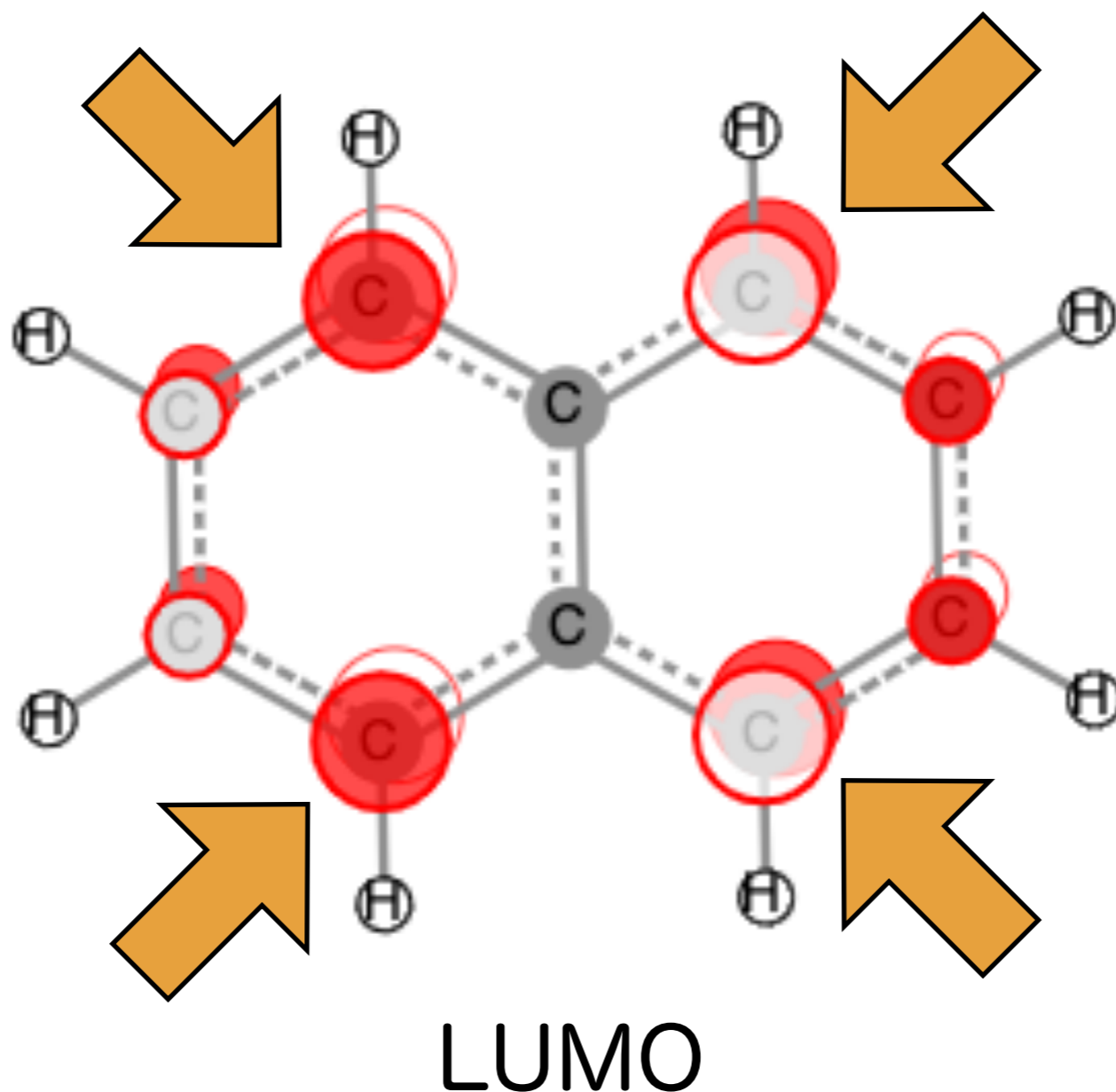
Q) 求核試薬から「電子を受け取りやすい」軌道は？



フロンティア軌道理論に基づくと…

Q) 求核試薬は、分子のどの部位と反応するか？

A) LUMOの π 電子密度が大きい部位 と反応する



反応性指数

フロンティア軌道は、置換反応において重要な役割を果たすので、次に定義するフロンティア電子密度 F_u の最も大きな u 番の原子で反応が起こると予想できる。

u 番目の展開係数

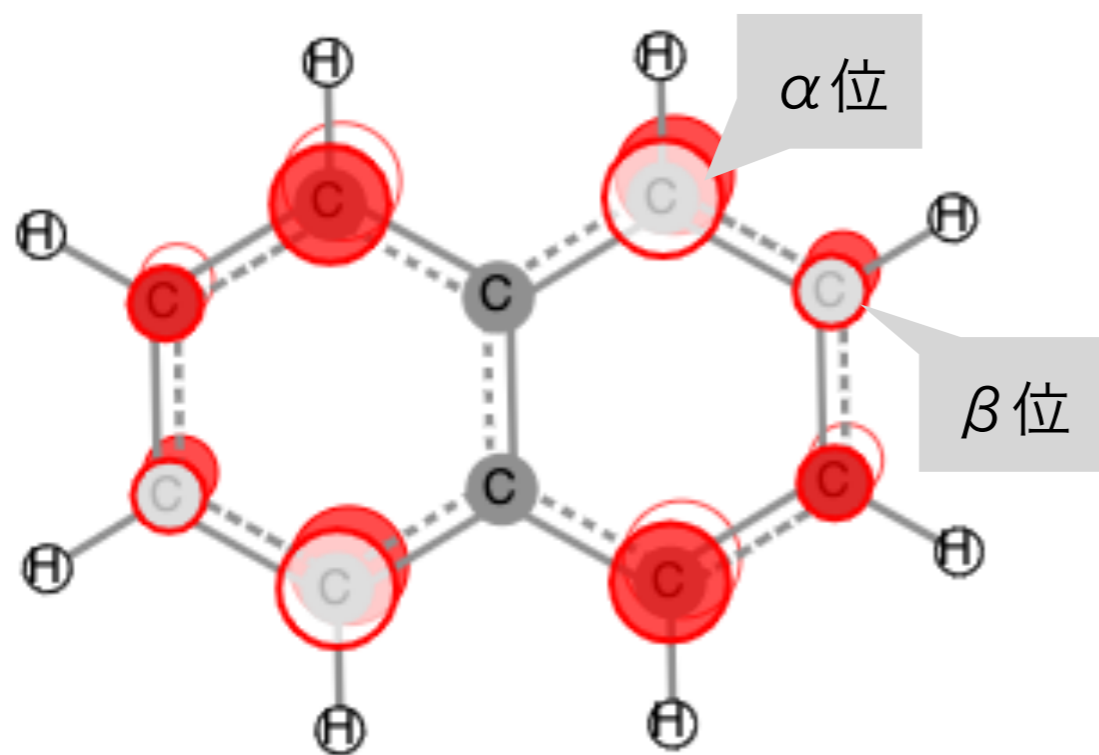
求電子置換反応の場合：
$$F_u^{(E)} = 2 \left(C_u^{\text{HOMO}} \right)^2$$

求核置換反応の場合：
$$F_u^{(N)} = 2 \left(C_u^{\text{LUMO}} \right)^2$$

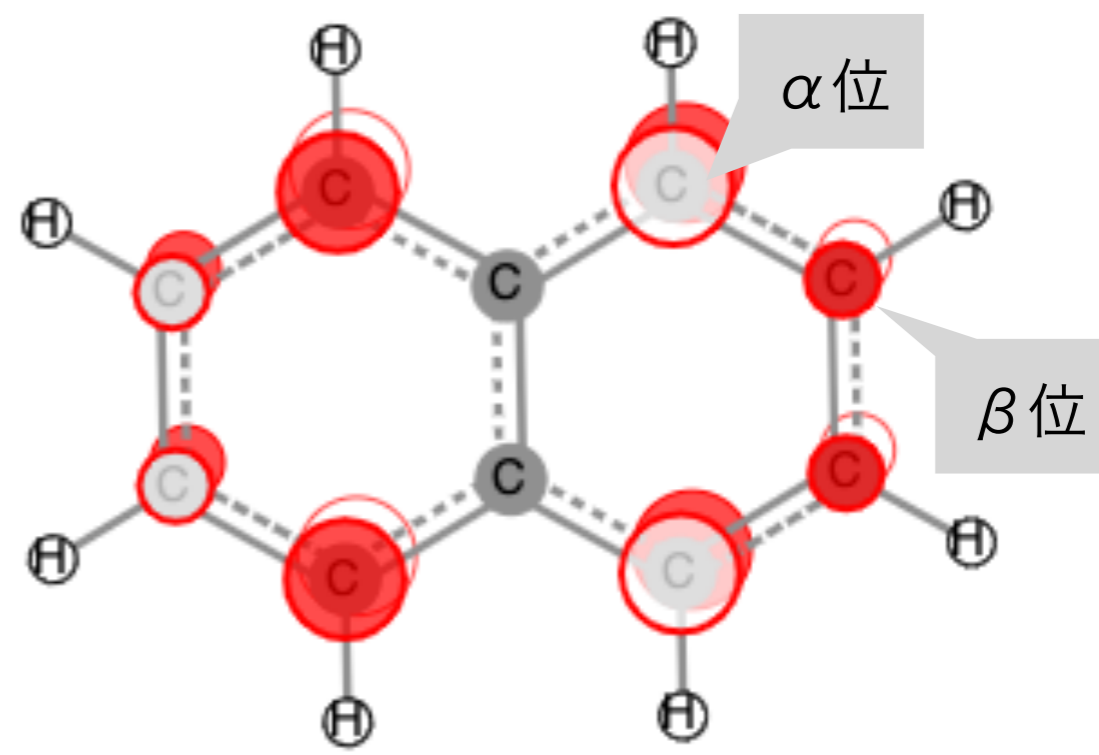
ラジカル的反応の場合：
$$F_u^{(R)} = \left(C_u^{\text{HOMO}} \right)^2 + \left(C_u^{\text{LUMO}} \right)^2$$

演習 (12)

ナフタレンについて、分子の反応性を示すフロンティア電子密度に関する下記の問いに答えよ。ただし、この分子の α 位の最高被占有軌道 (HOMO) の展開係数は $C_{\alpha}^{(\text{HOMO})} = 0.43$ 、最低空軌道 (LUMO) の展開係数は $C_{\alpha}^{(\text{LUMO})} = 0.43$ である。また、 β 位については、HOMO の展開係数は $C_{\beta}^{(\text{HOMO})} = 0.26$ 、LUMO の展開係数は $C_{\beta}^{(\text{LUMO})} = -0.26$ である。



ナフタレンのHOMO



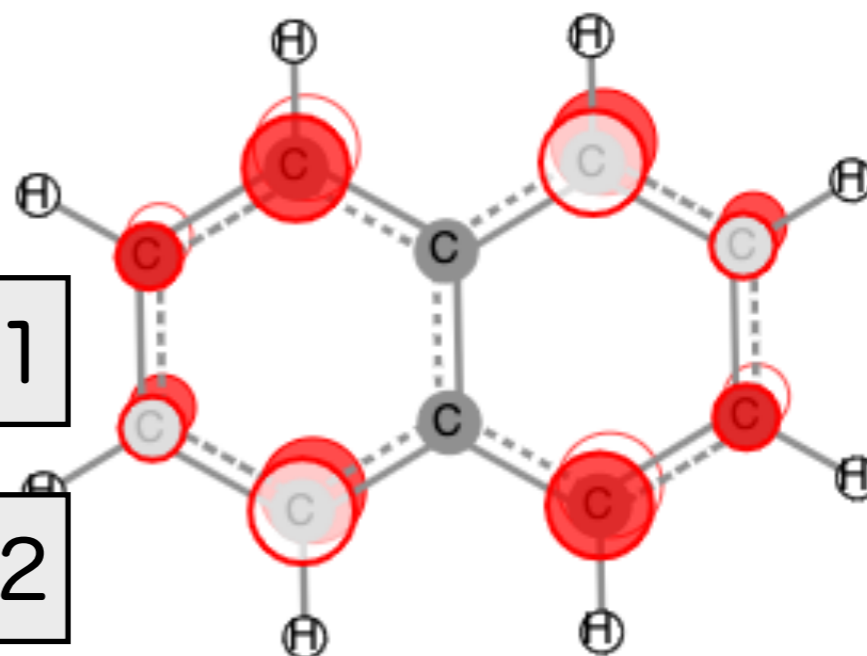
ナフタレンのLUMO

求電子置換反応の場合は

$$F_u^{(E)} = 2 \left(C_u^{\text{HOMO}} \right)^2$$

$$F_\alpha^{(E)} = 2 \times (0.43)^2 = \text{演(12) 問1}$$

$$F_\beta^{(E)} = 2 \times (0.26)^2 = \text{演(12) 問2}$$

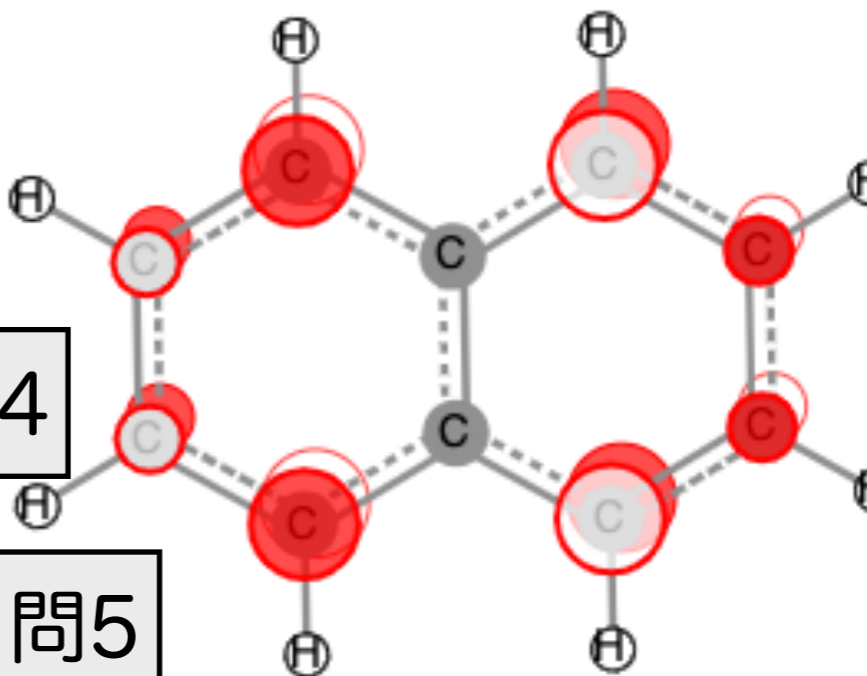


求核置換反応の場合は

$$F_u^{(N)} = 2 \left(C_u^{\text{LUMO}} \right)^2$$

$$F_\alpha^{(N)} = 2 \times (0.43)^2 = \text{演(12) 問4}$$

$$F_\beta^{(N)} = 2 \times (-0.26)^2 = \text{演(12) 問5}$$



ラジカル的反応の場合は

$$F_u^{(R)} = \left(C_u^{\text{HOMO}} \right)^2 + \left(C_u^{\text{LUMO}} \right)^2$$

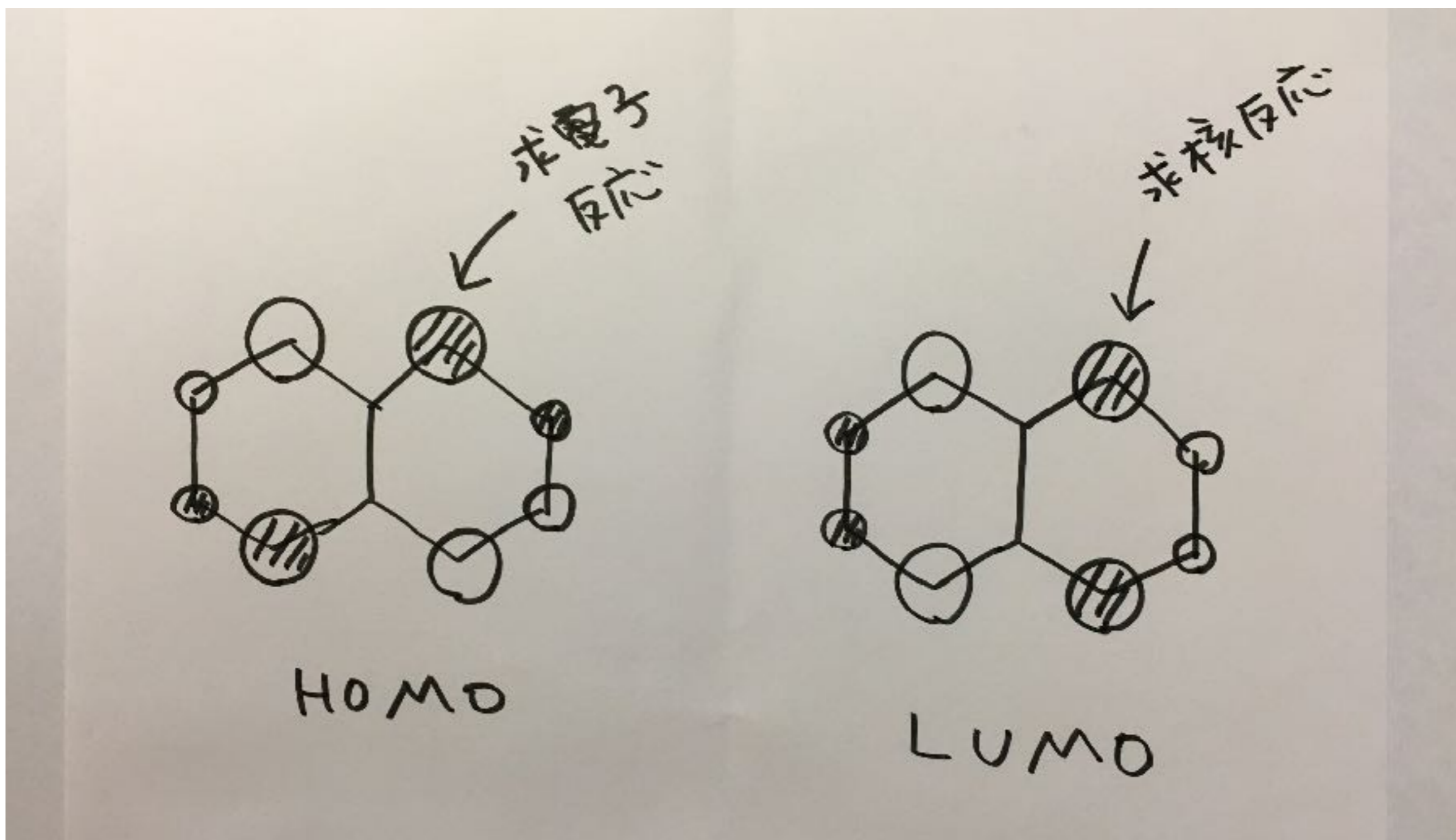
$$F_\alpha^{(R)} = (0.43)^2 + (0.43)^2 = \boxed{\text{演(12) 問7}}$$

$$F_\beta^{(R)} = (0.26)^2 + (-0.26)^2 = \boxed{\text{演(12) 問8}}$$

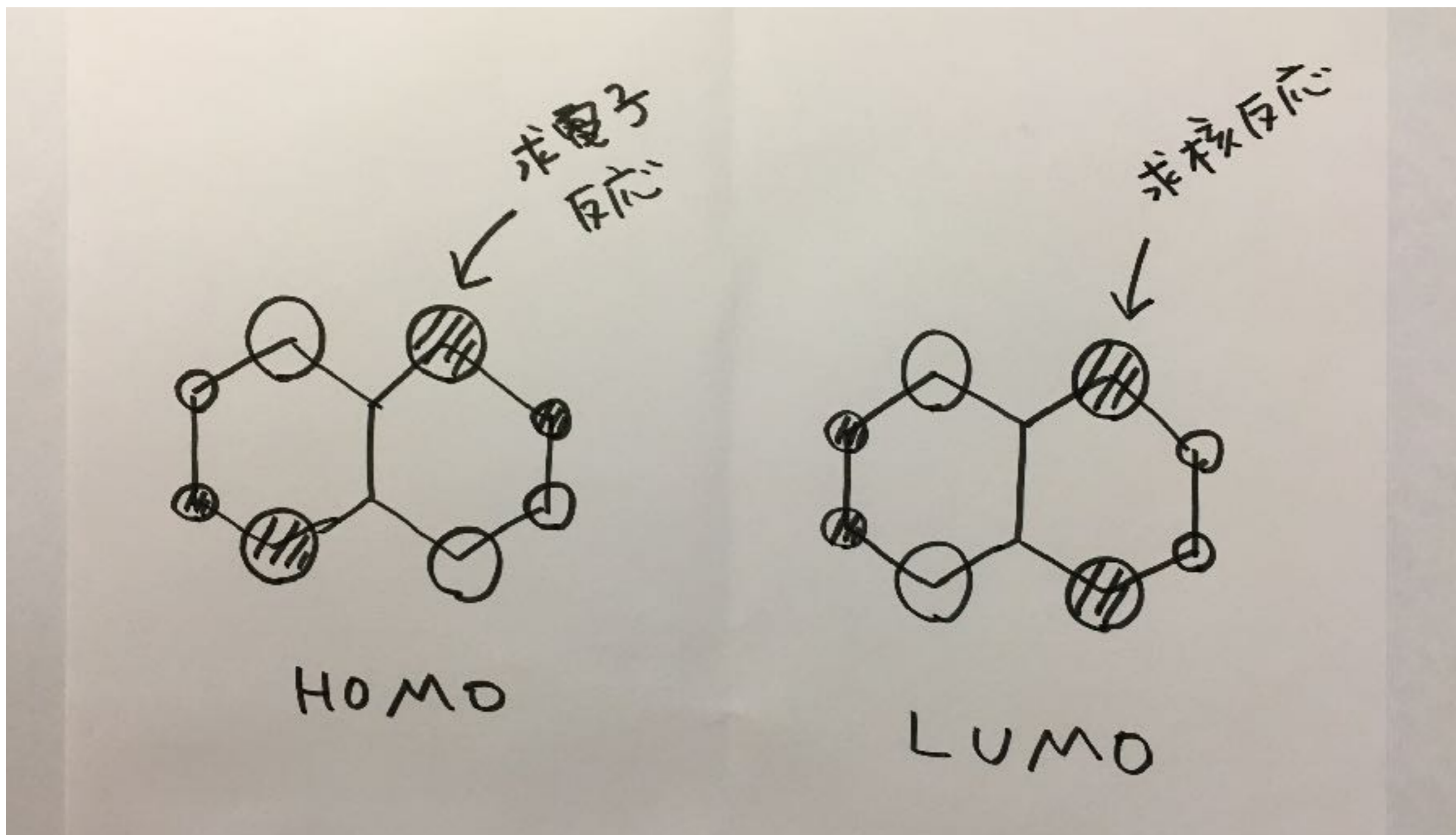
	$F_u^{(E)}$	$F_u^{(N)}$	$F_u^{(R)}$
α 位	<input type="text" value="演(12) 問1"/>	<input type="text" value="演(12) 問4"/>	<input type="text" value="演(12) 問7"/>
β 位	<input type="text" value="演(12) 問2"/>	<input type="text" value="演(12) 問5"/>	<input type="text" value="演(12) 問8"/>

Q) 化学的な「**図解思考の技術**」を身に付けると？

A) 分子軌道を「**図**」として読み解き，分子の性質をロジカルに分析することができるようになる



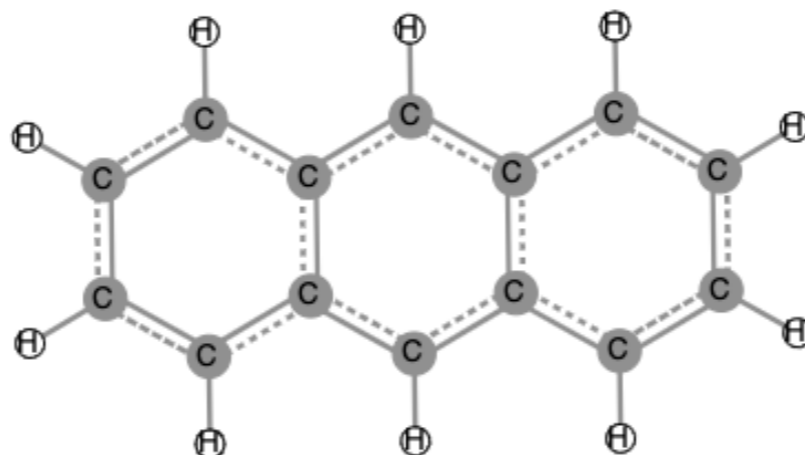
できる化学者は「図」で考える



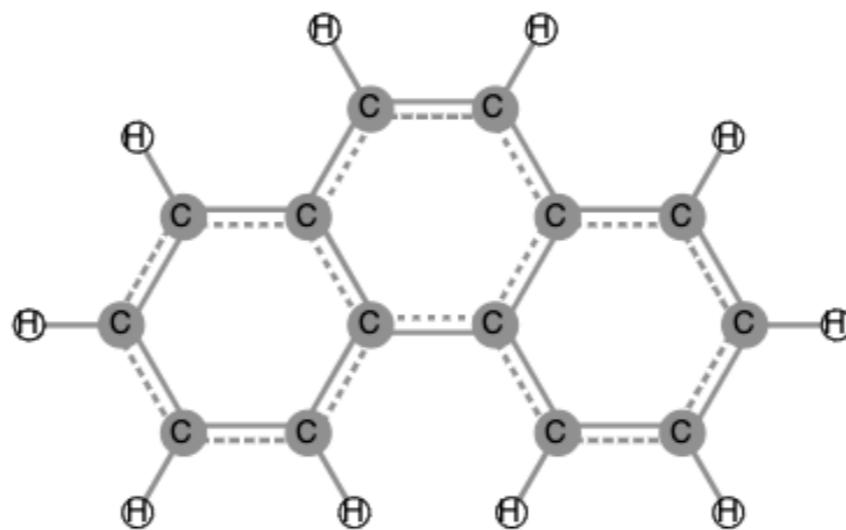
演習 (13) → 宿題として取り組んでみてください

芳香族分子の反応性について、以下の問いに答えよ。問いについて考えるときには、まずはヒュッケル近似に基づくWebアプリ (<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>) を用いて電子状態を計算し、得られた分子軌道を図として読み解くことで、分子の反応性をロジカルに分析すること。

問1) アントラセンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。

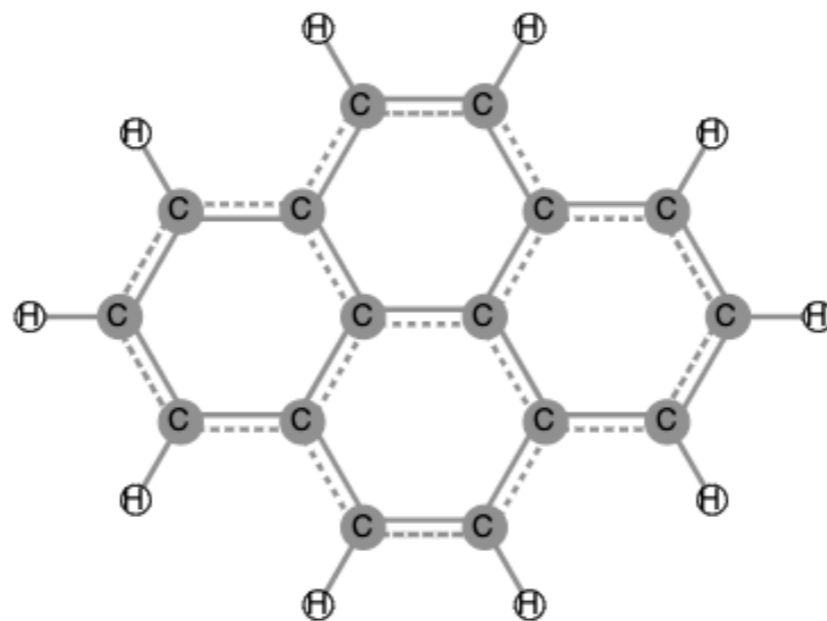


問2) フェナントレンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



演習 (13) → 宿題として取り組んでみてください

問3) ピレンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



問4) クリセンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。

