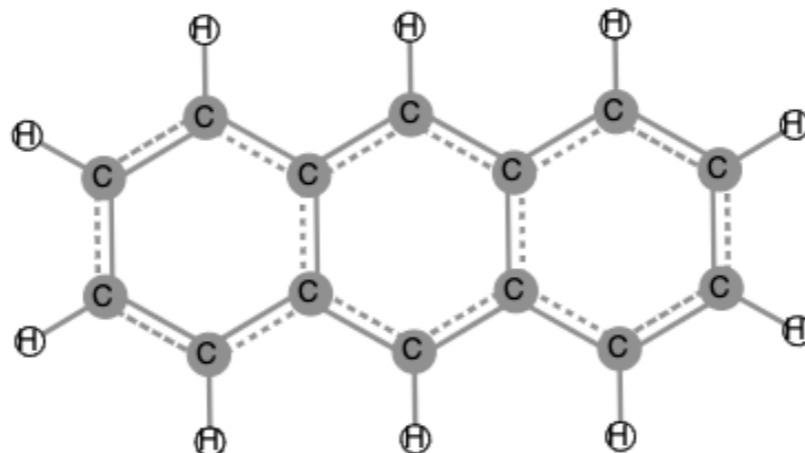


量子化学 2 : 第 6 回

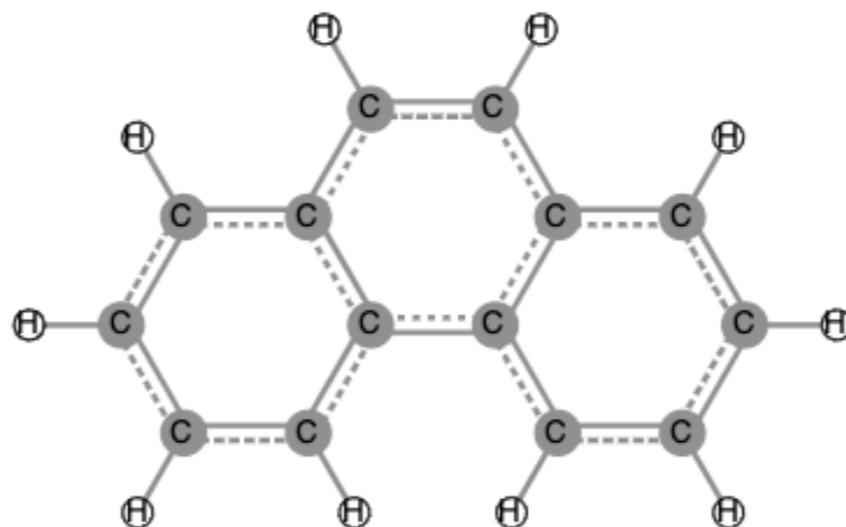
演習 (13) → 宿題として取り組んでみてください

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。

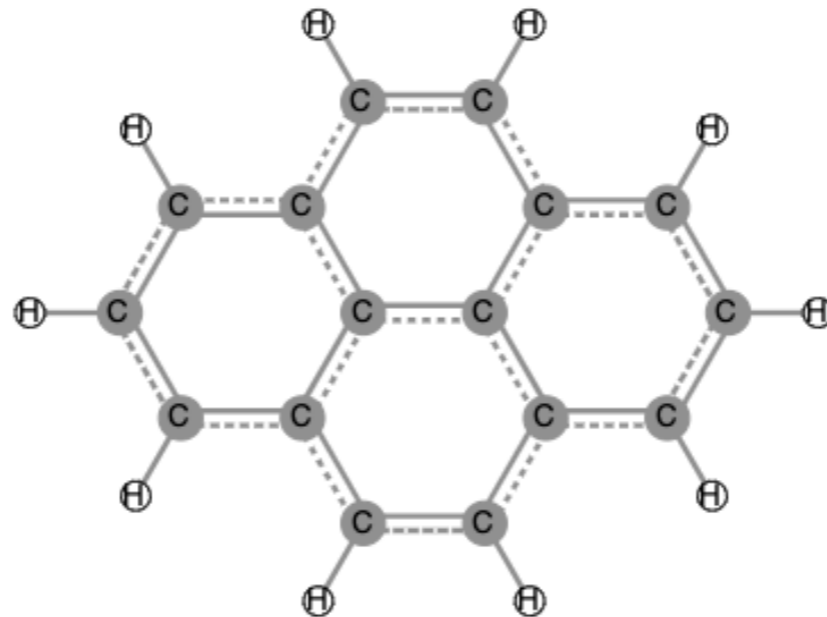


問2) フェナントレンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。

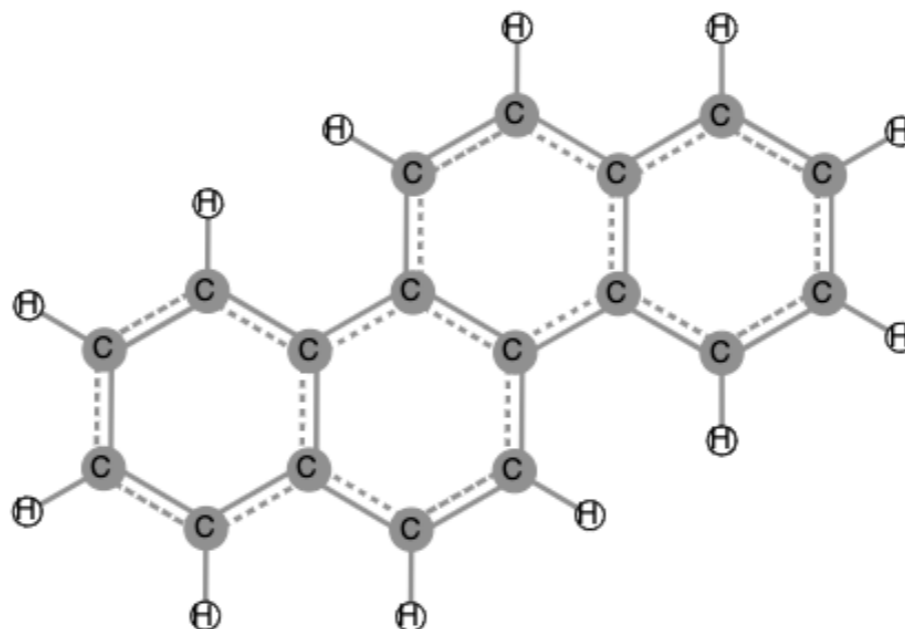


演習 (13) → 宿題として取り組んでみてください

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。

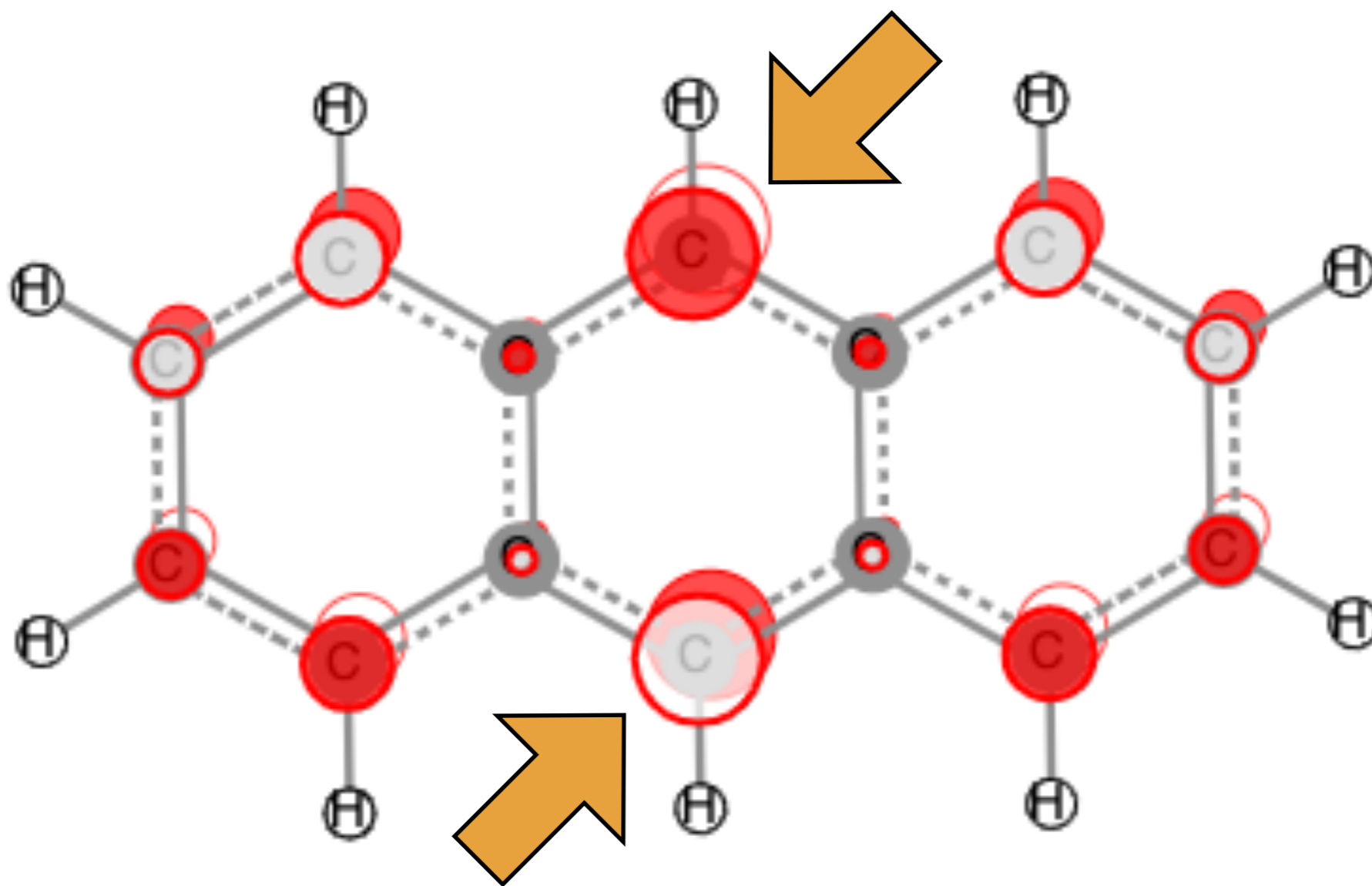


問4) クリセンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



問1)

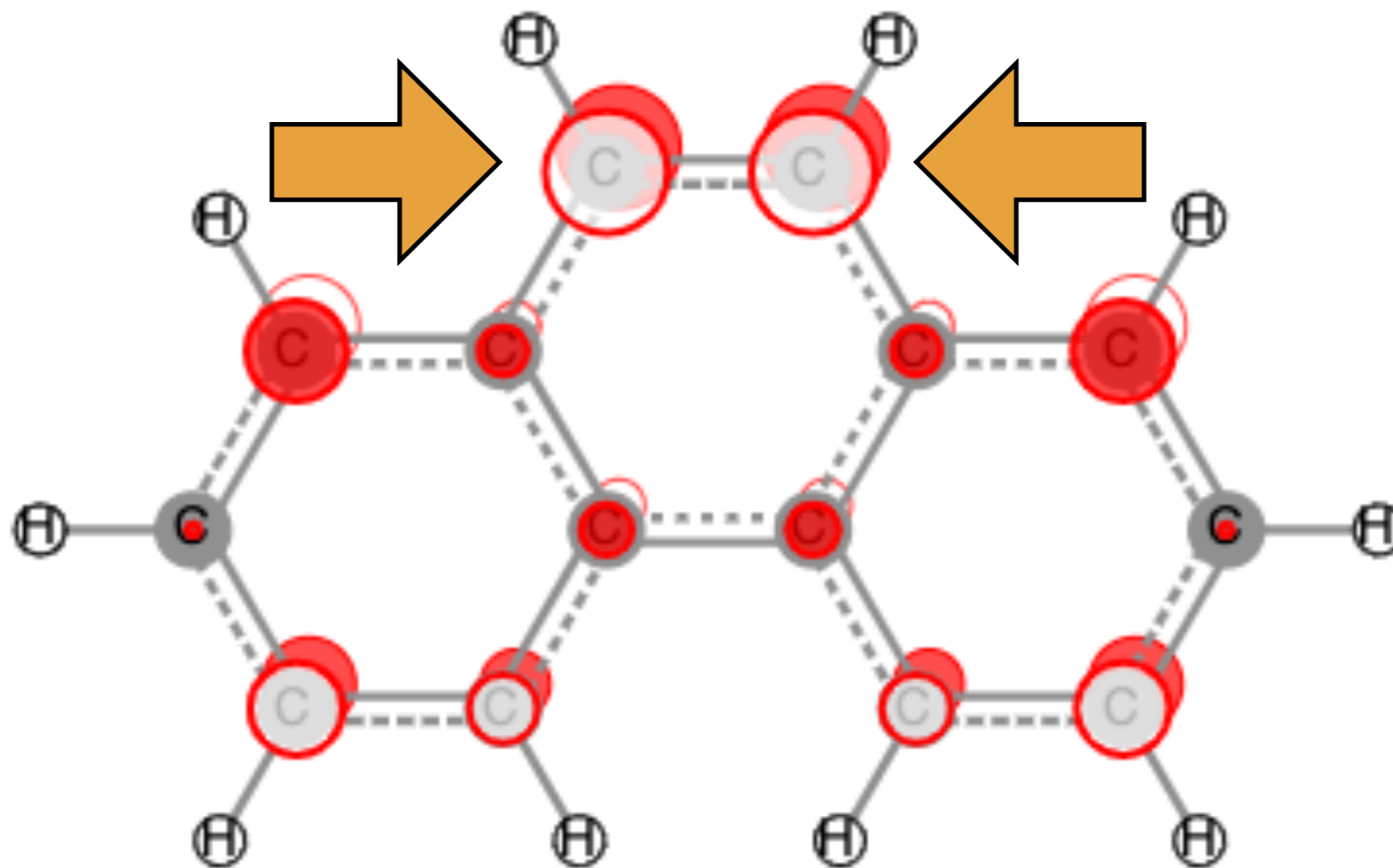
次の分子の中で「求電子置換反応」が起こりやすい部位はどこか？



アントラセン

問2)

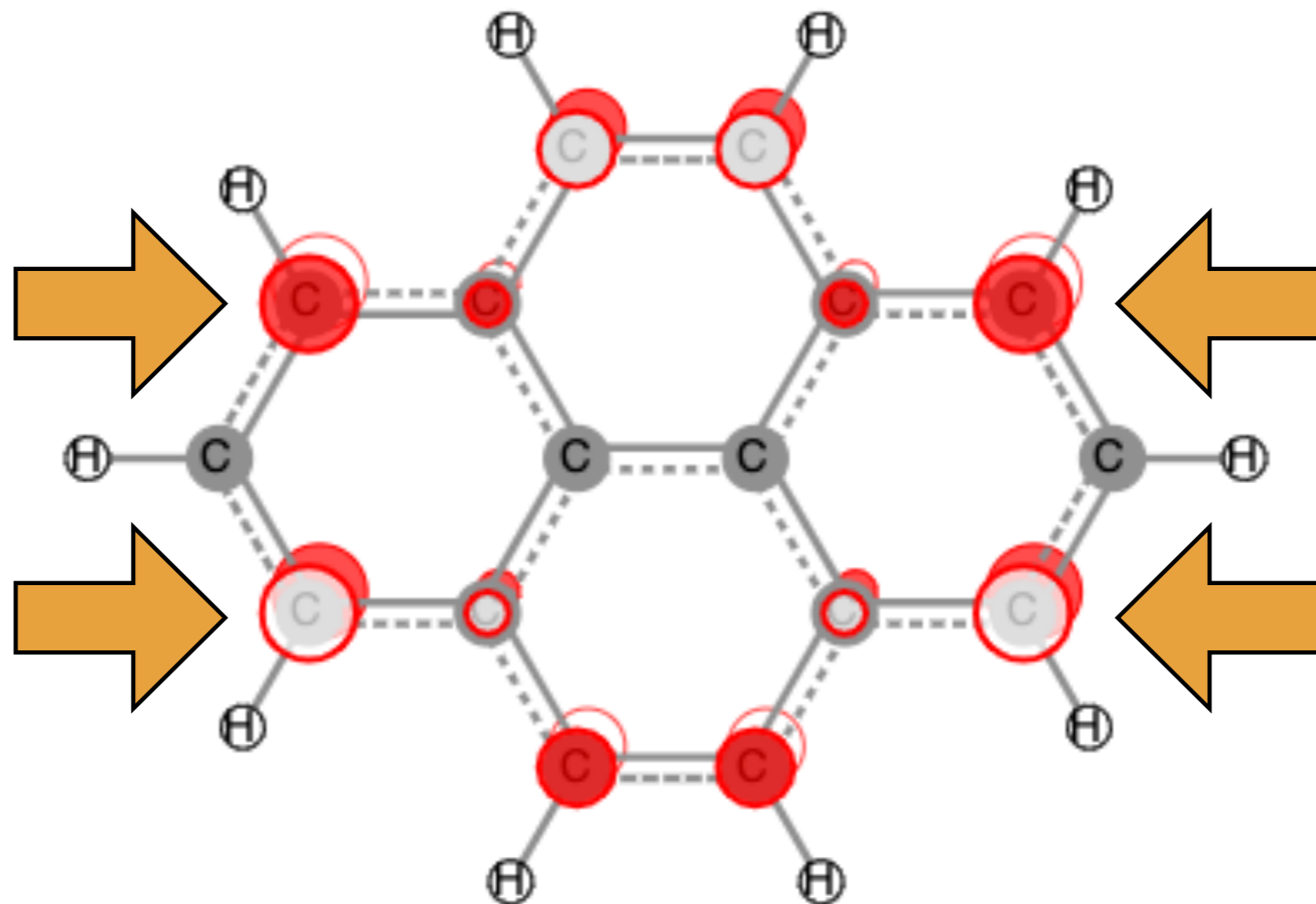
次の分子の中で「求電子置換反応」が起こりやすい部位はどこか？



フェナントレン

問3)

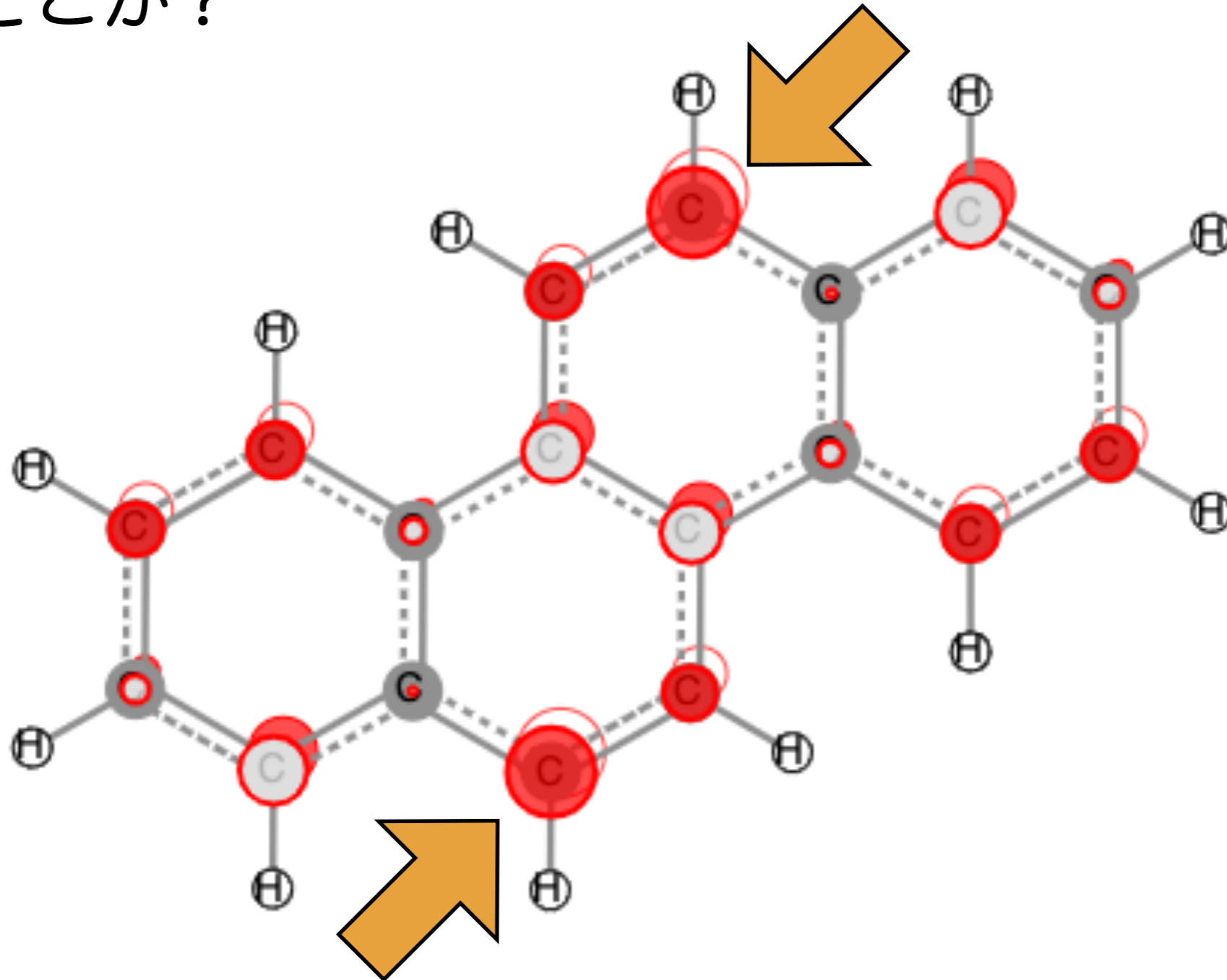
次の分子の中で「求電子置換反応」が起こりやすい部位はどこか？



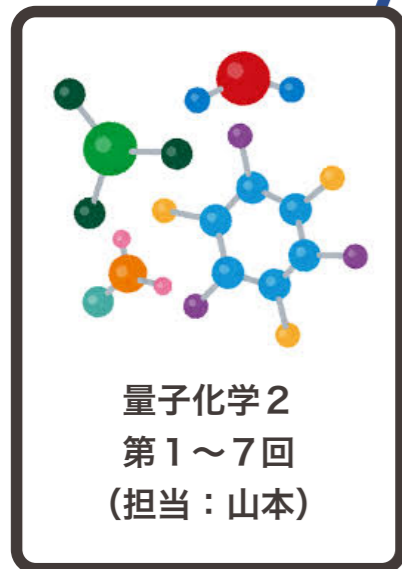
ピレン

問4)

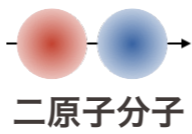
次の分子の中で「求電子置換反応」が起こりやすい部位はどこか？



クリセン



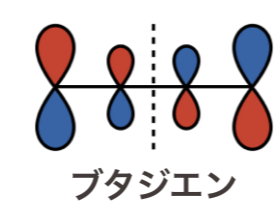
量子化学1の
学習内容を
「復習」する



第1回
二原子分子の電子状態を変分原理で解く (復習)

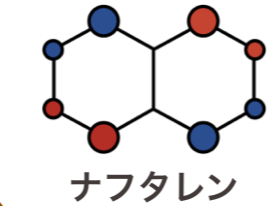


第2回
エチレンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

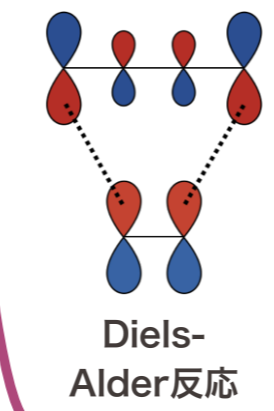


第3回
ブタジエンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

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

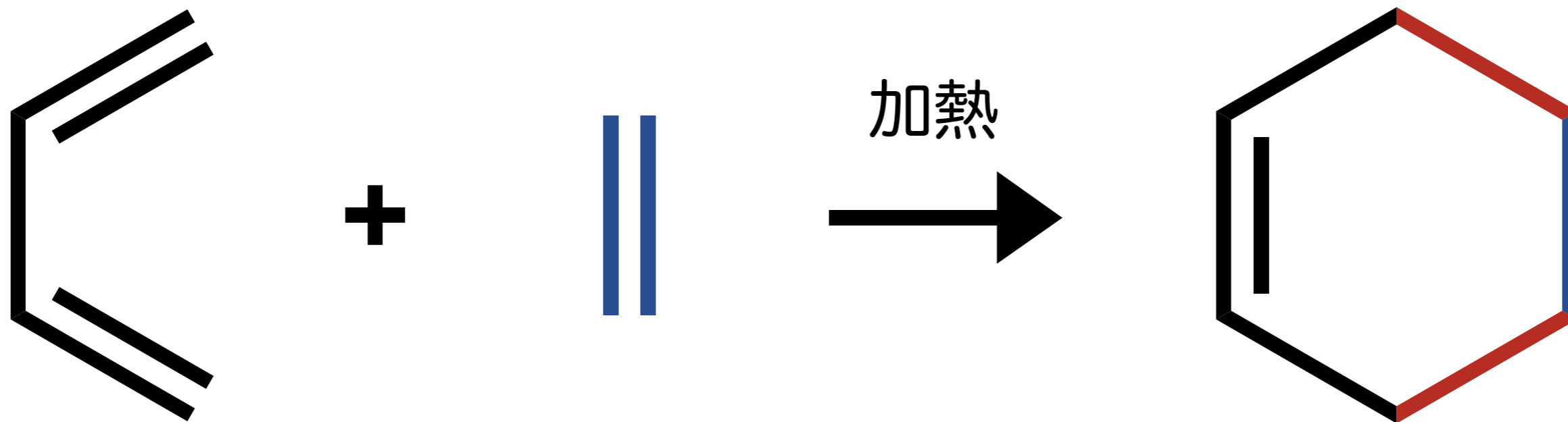
「基礎」
電子状態を解く方法を
理解する・使いこなす

「応用」
分子軌道を読み解いて
分子の性質を予測する

Diels-Alder 反応とは何か？

Q) Diels-Alder反応とは？

A) 共役ジエンにアルケンが付加して6員環構造を生成する [4+2] 環化付加反応の代表例



共役ジエン
(4)

アルケン
(2)

6員環構造

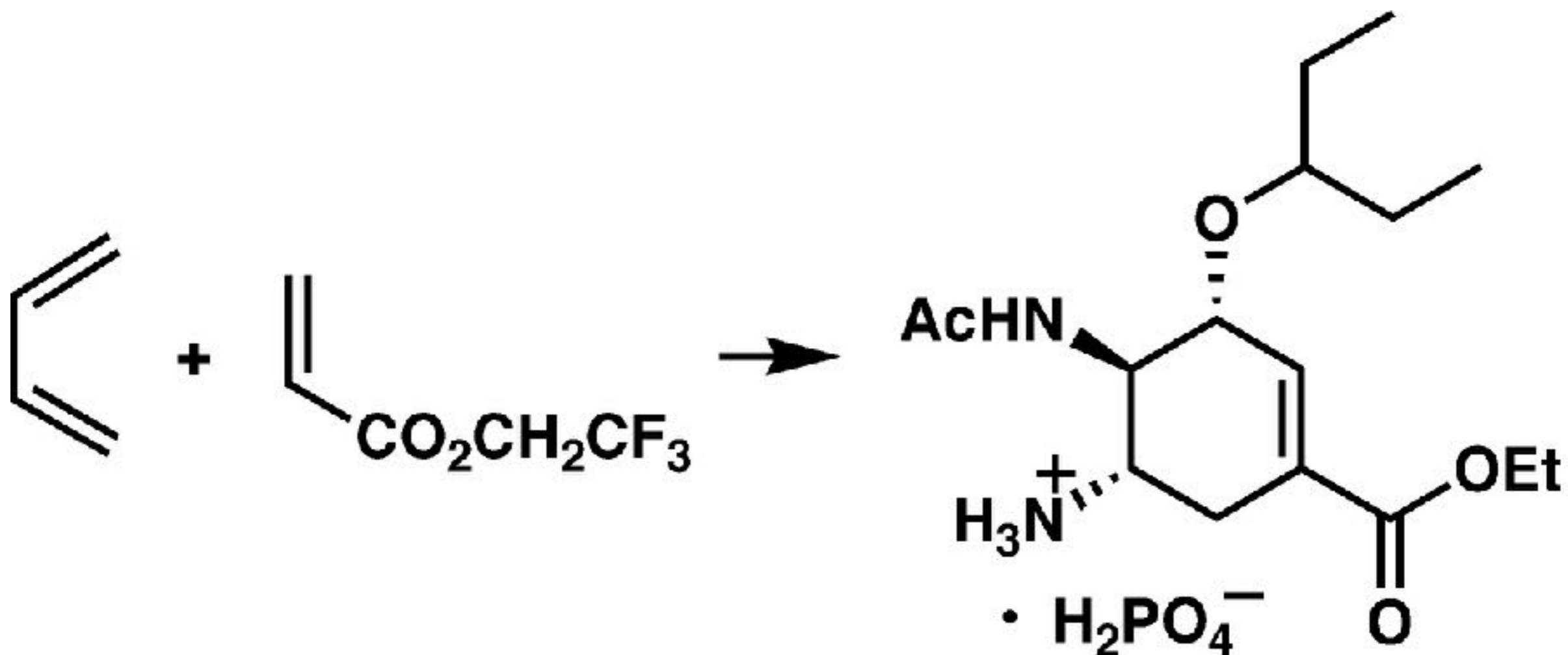
1,3-ブタジエン

エチレン

シクロヘキセン

Q) **Diels-Alder**反応はどのように利用されている？

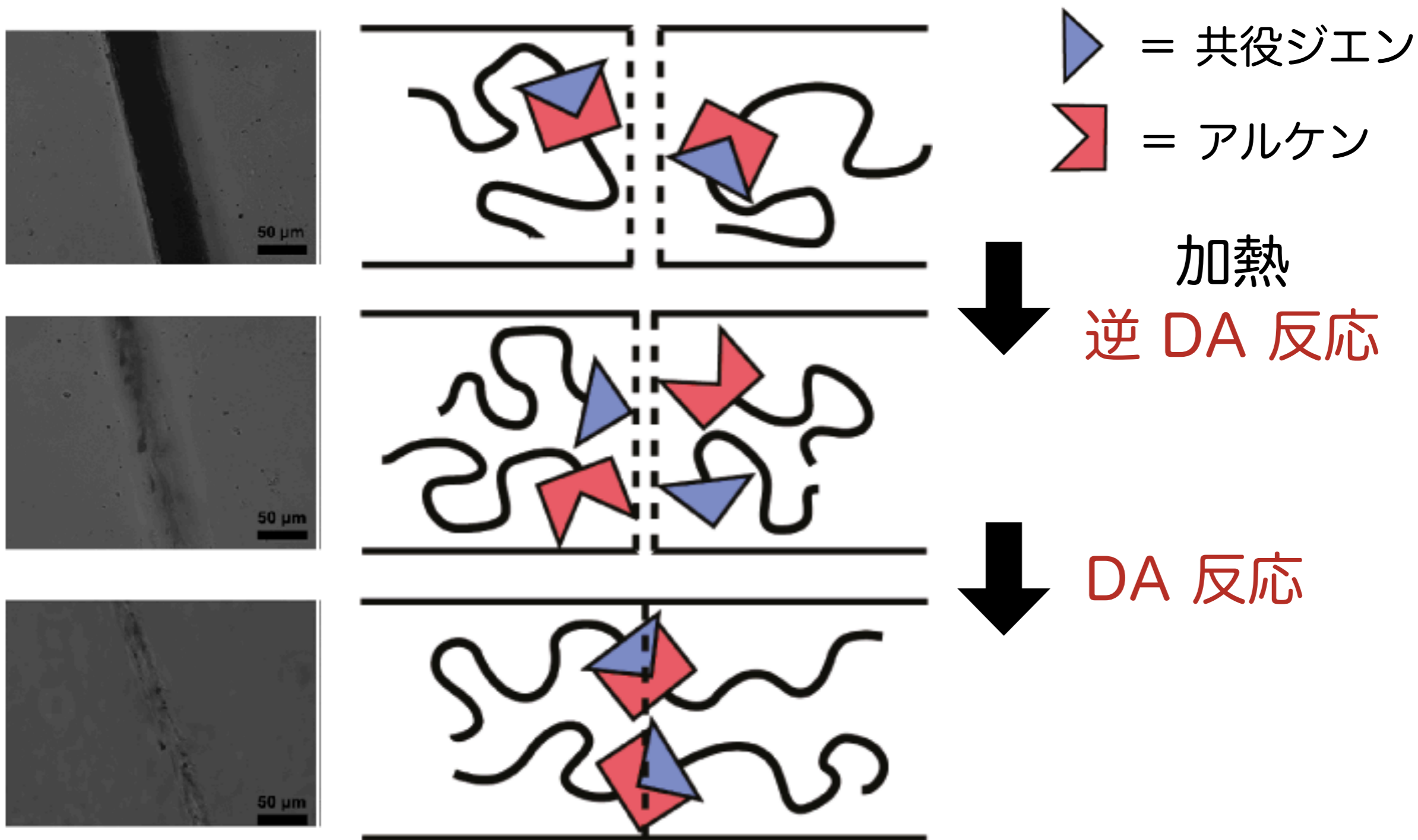
A) インフルエンザの治療薬（タミフル）の合成反応



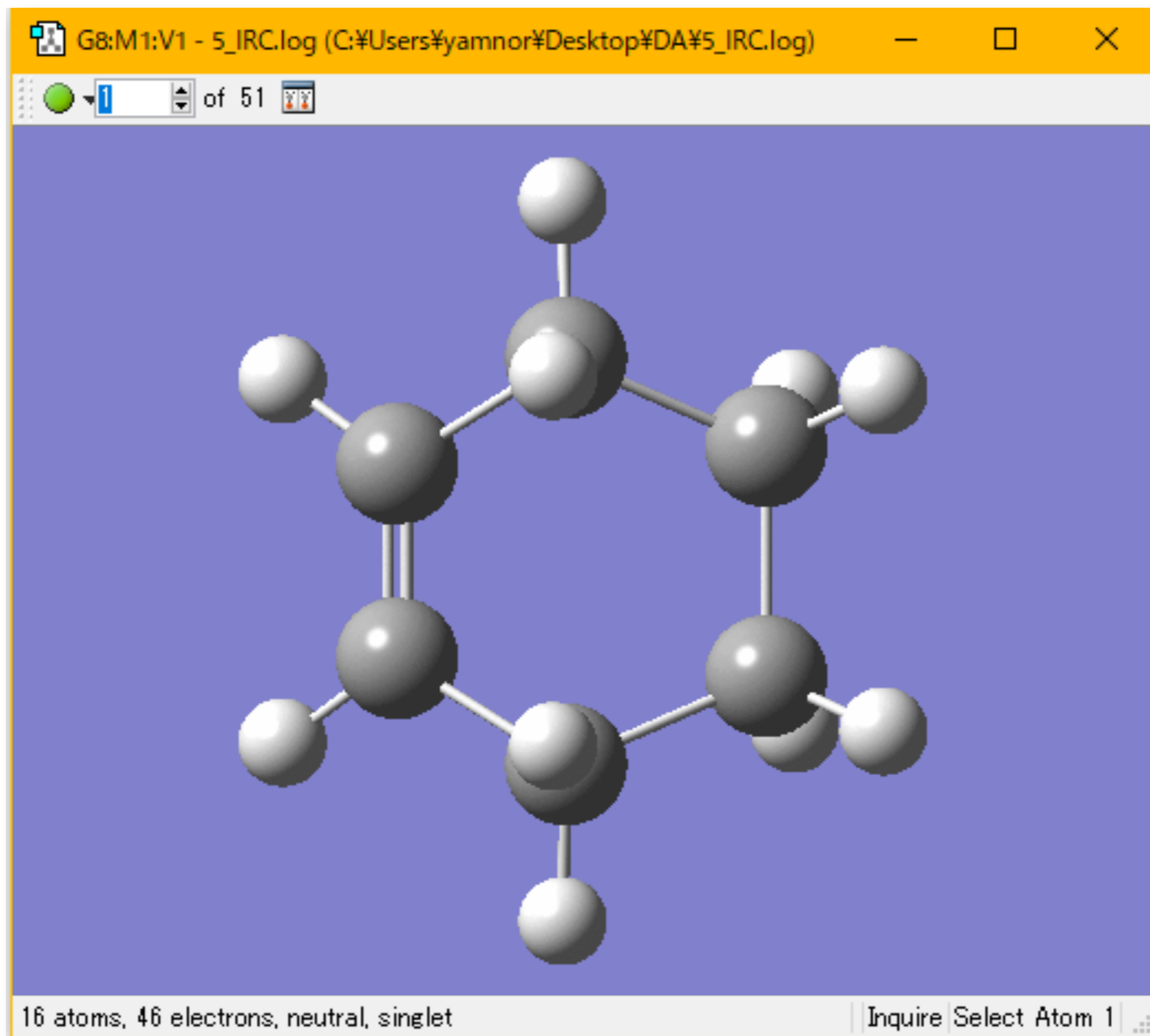
Hong & Corey,
JACS, Vol. 128, p. 6310 (2006)

Q) Diels-Alder反応はどのように利用されている？

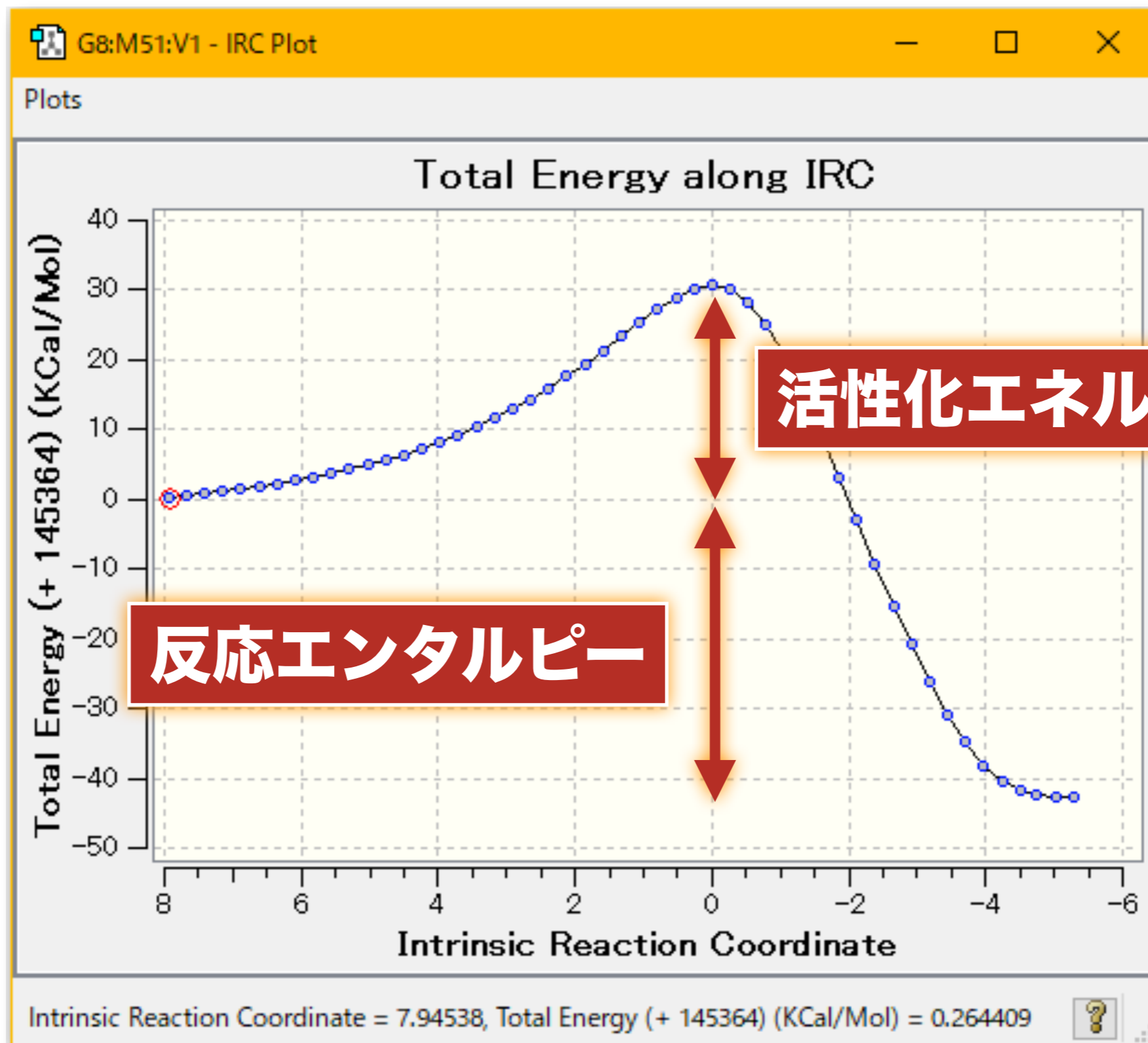
A) 自己修復するポリマー材料 (→ 柴田充研など)



Q) Diels-Alder反応における構造変化の様子は？



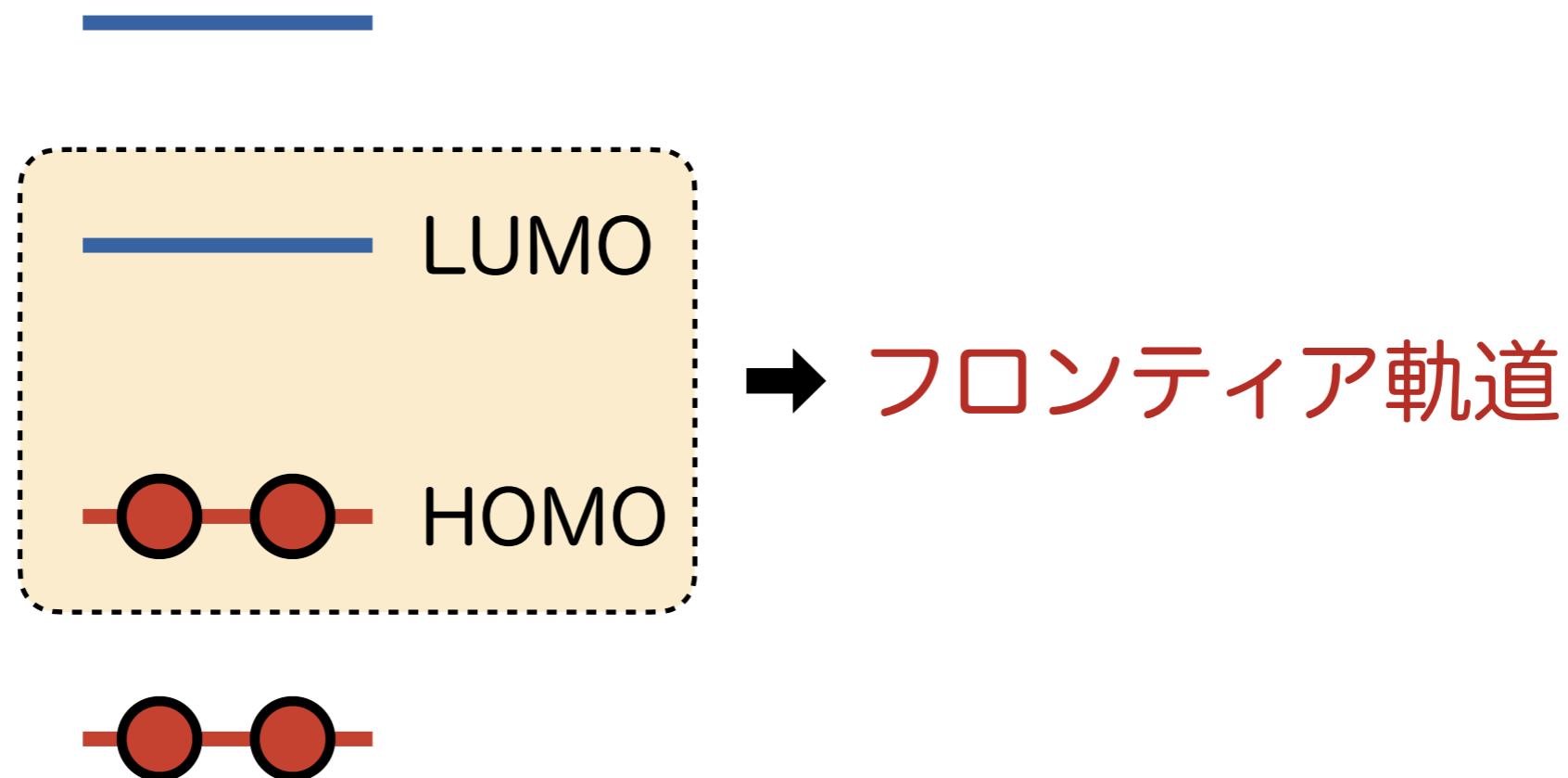
Q) Diels-Alder反応に伴うエネルギー変化は？



Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考える

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？

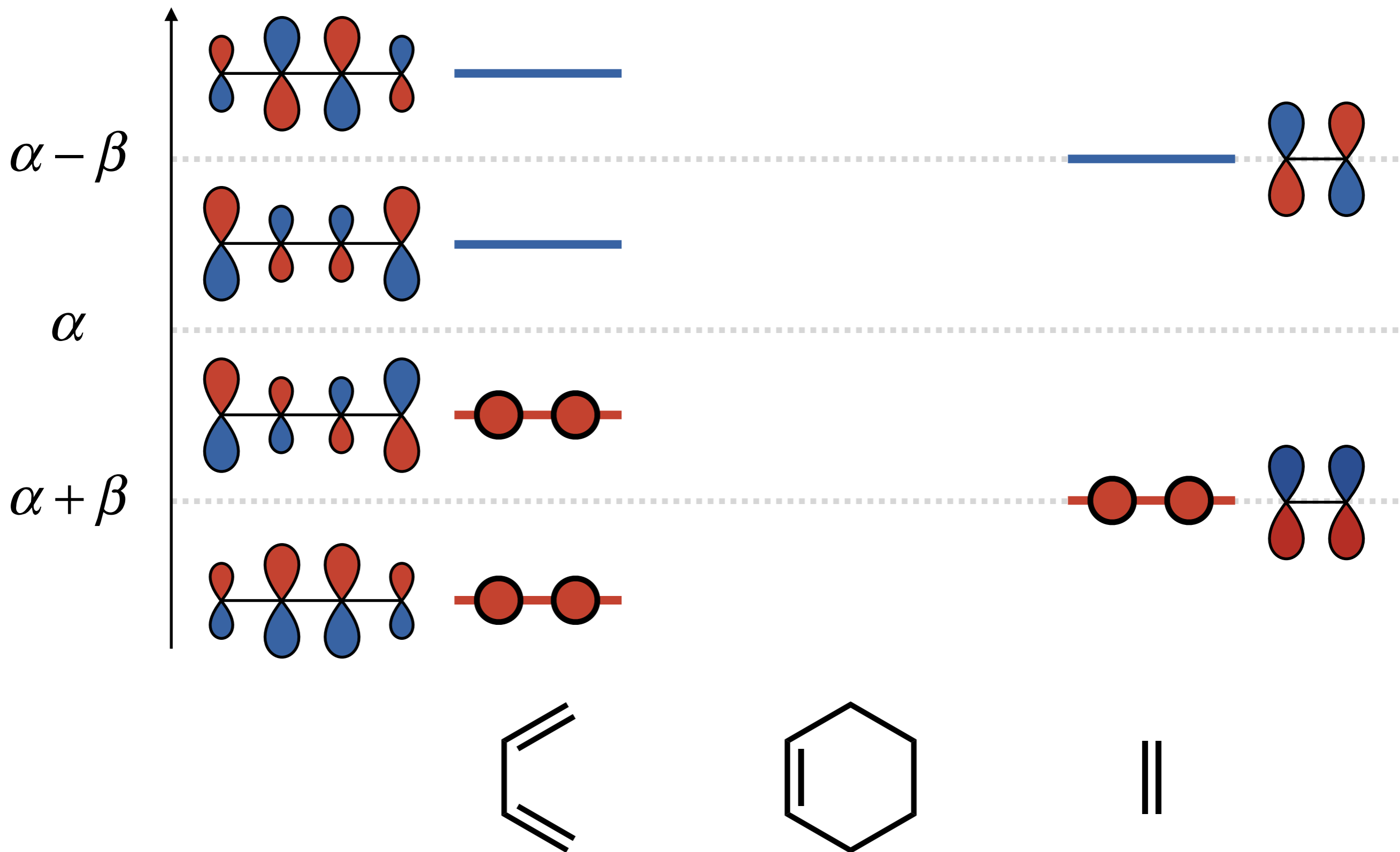
A) できる → フロンティア軌道理論



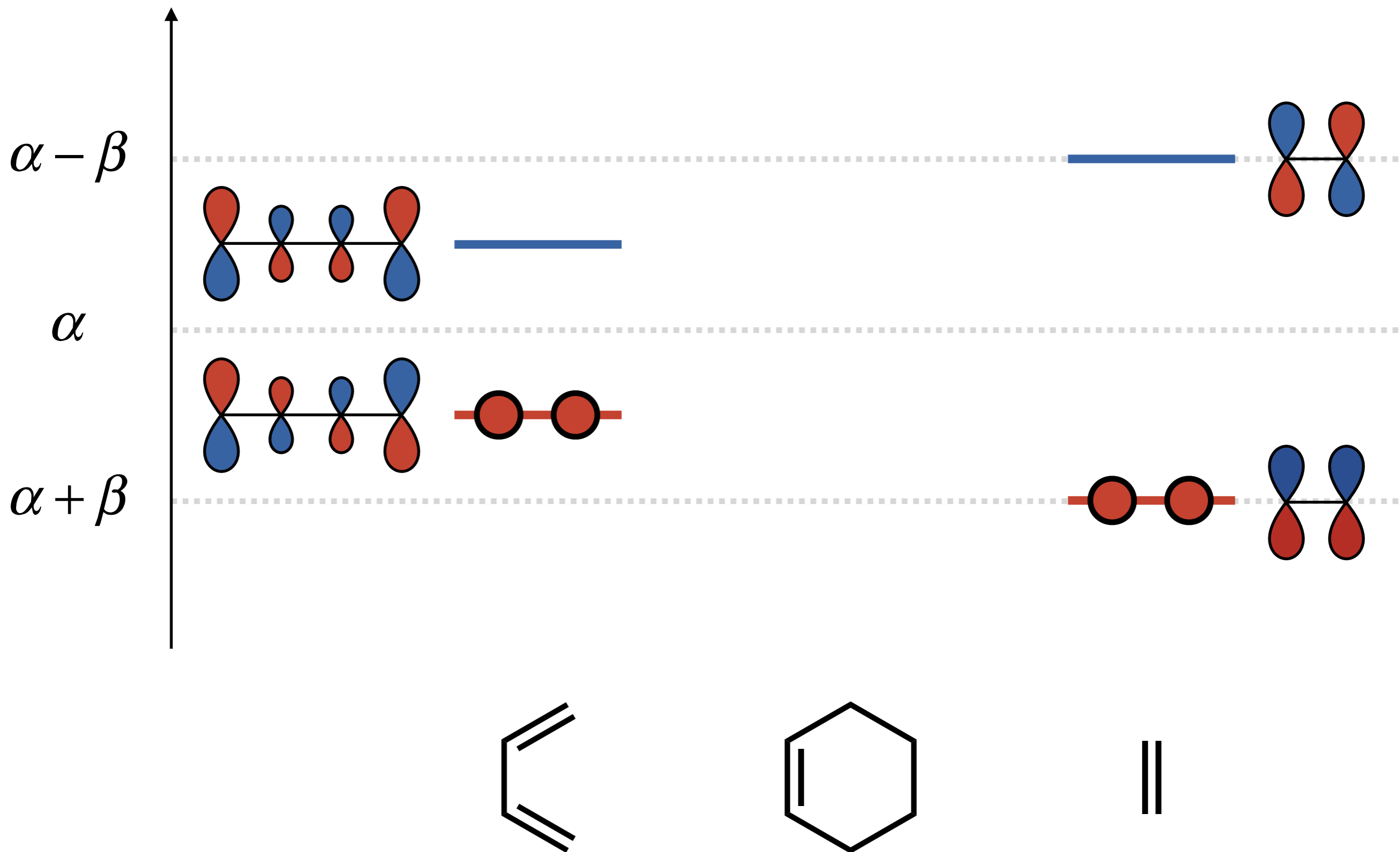
福井謙一 (1918~1998)

1981年にノーベル化学賞を受賞

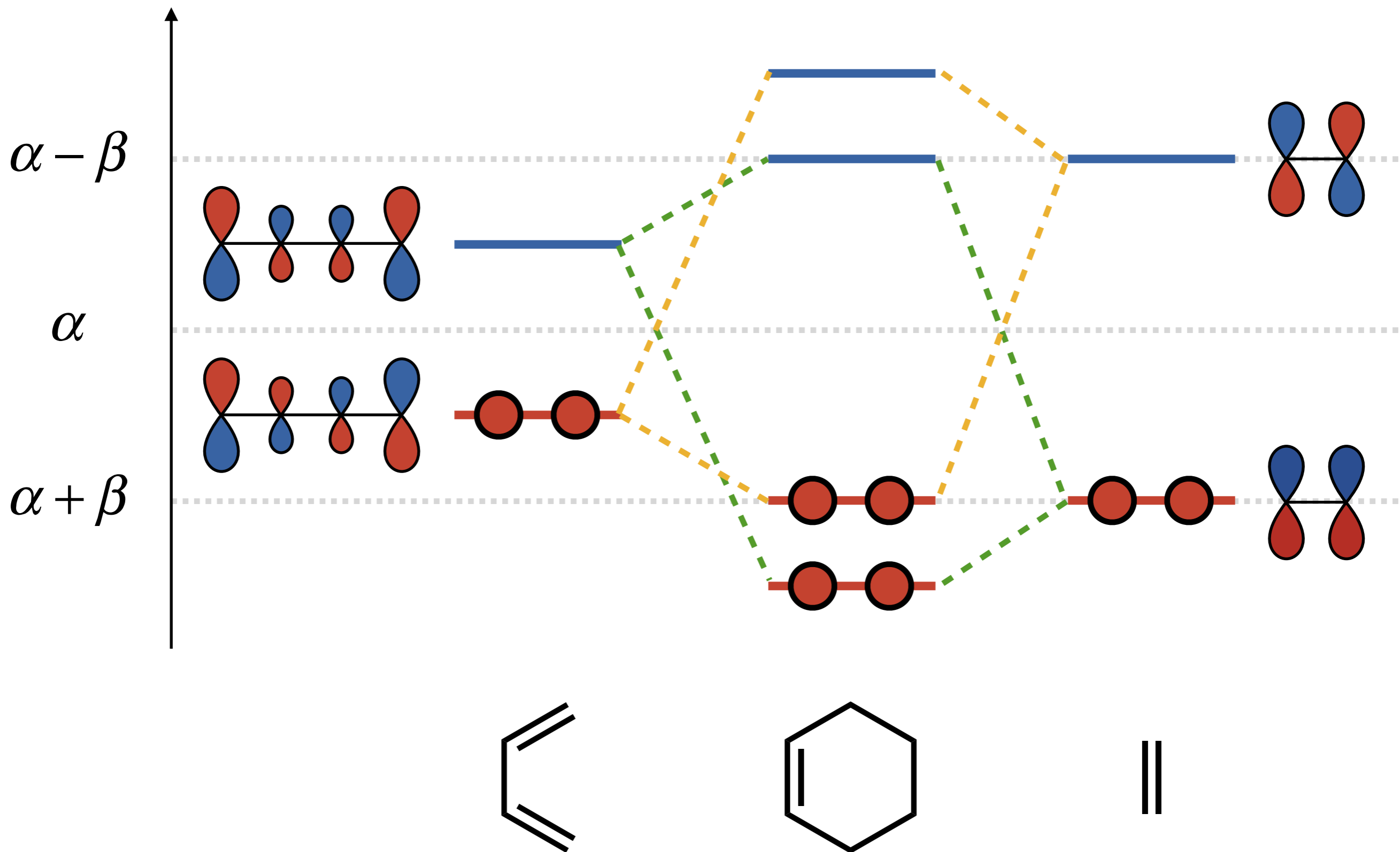
Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？



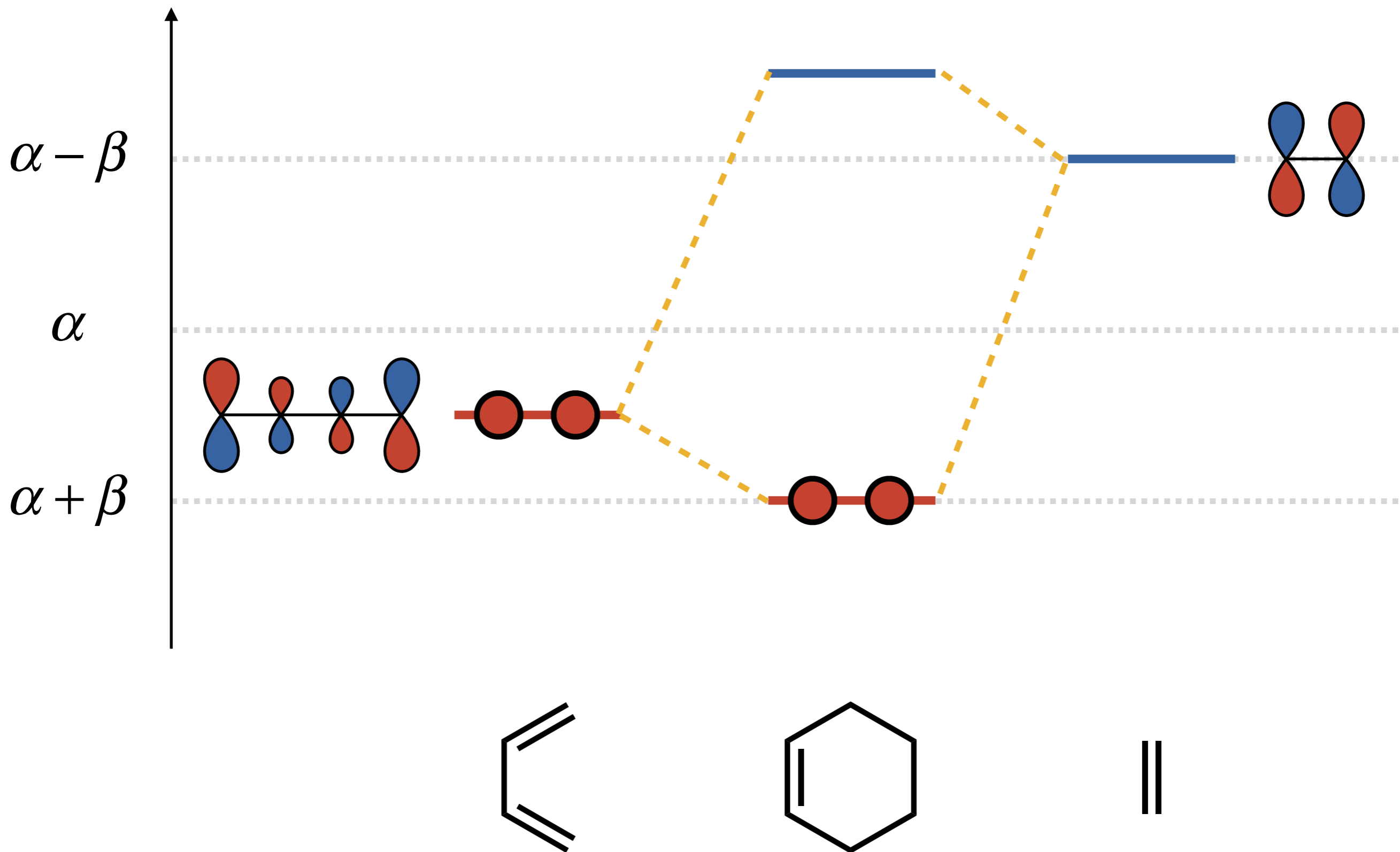
Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？



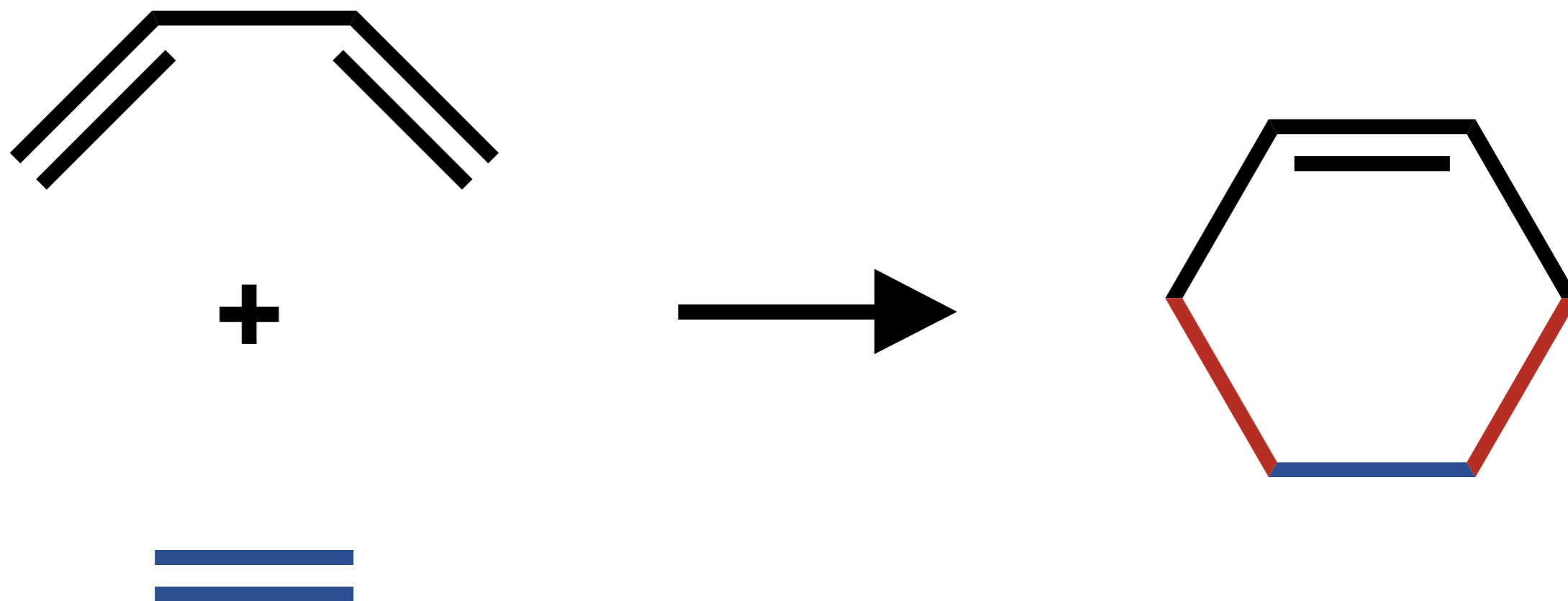
Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？



Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？

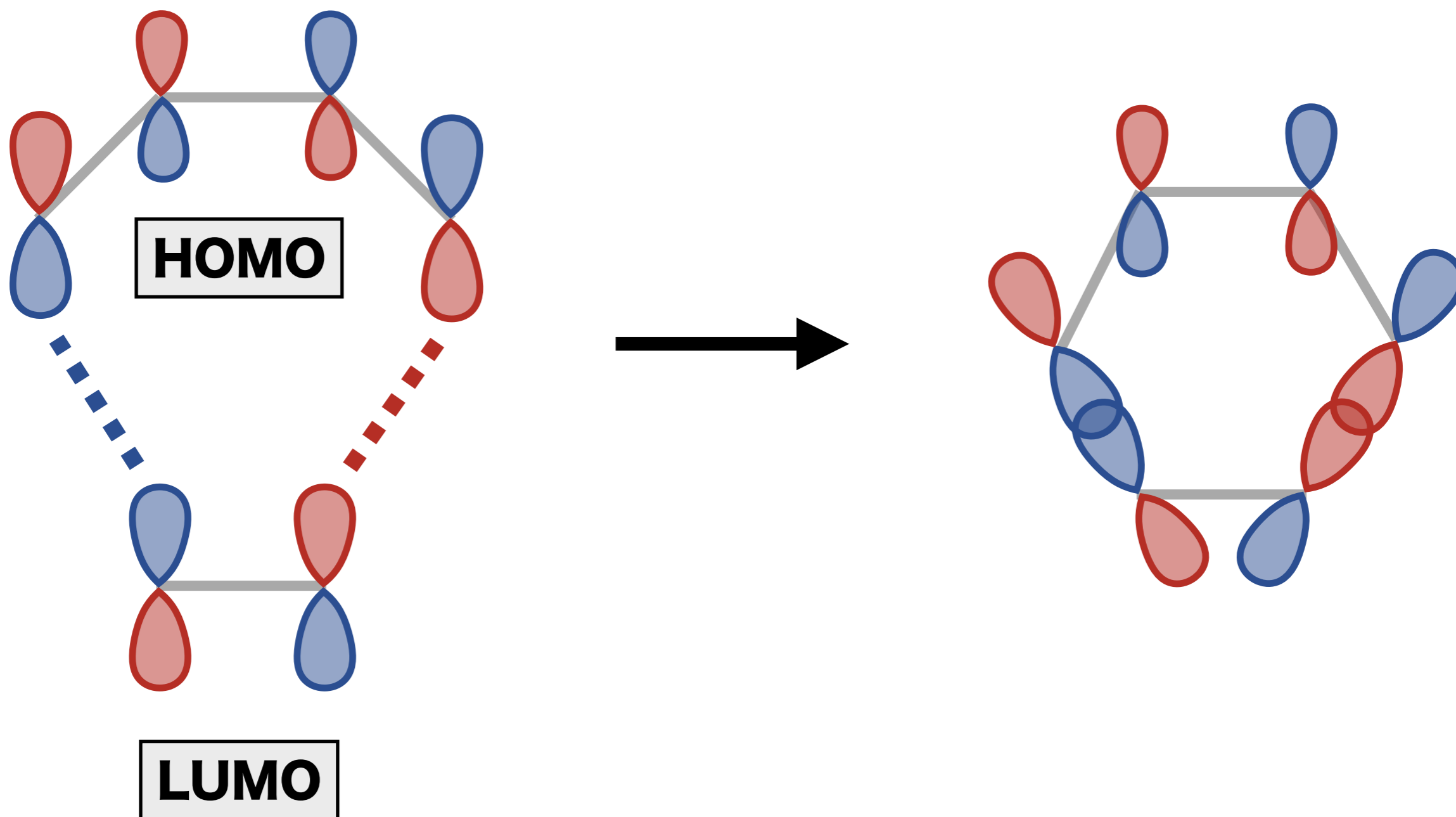


Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？



Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？

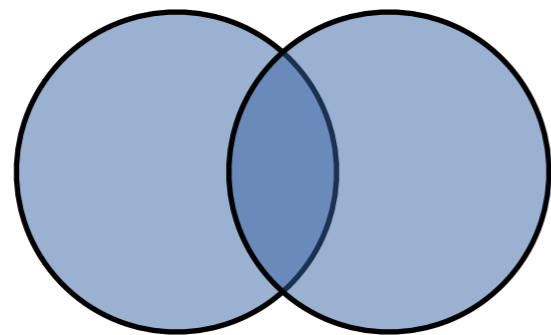
A) ブタジエンの HOMO と エチレンの LUMO が相互作用することで、環化（結合形成）が起こる



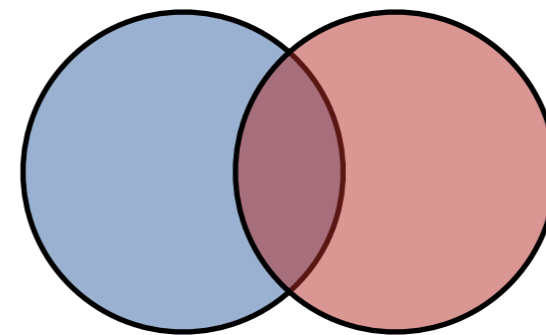
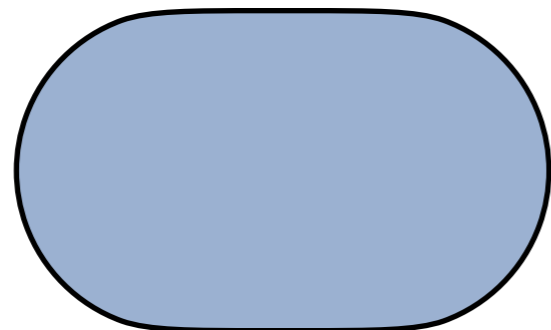
軌道相互作用：法則①

軌道の位相が揃っていると「結合性」の相互作用となる

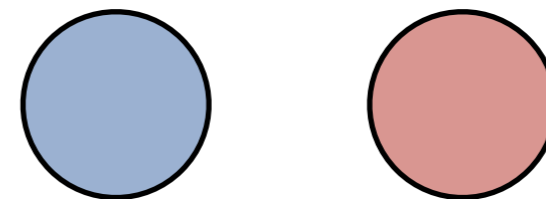
- ➔ 相互作用する部分には「化学結合ができる」
- ➔ 生成する化合物が「より安定になる」



↓ 結合性



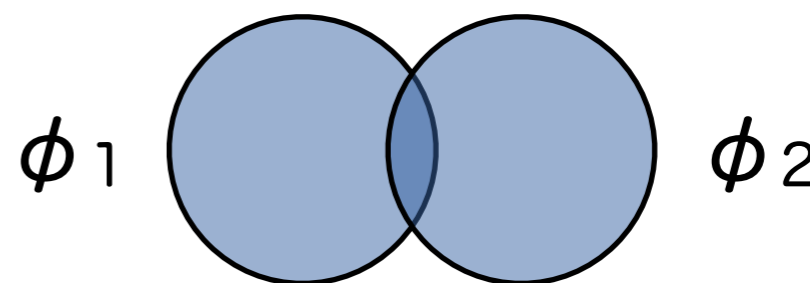
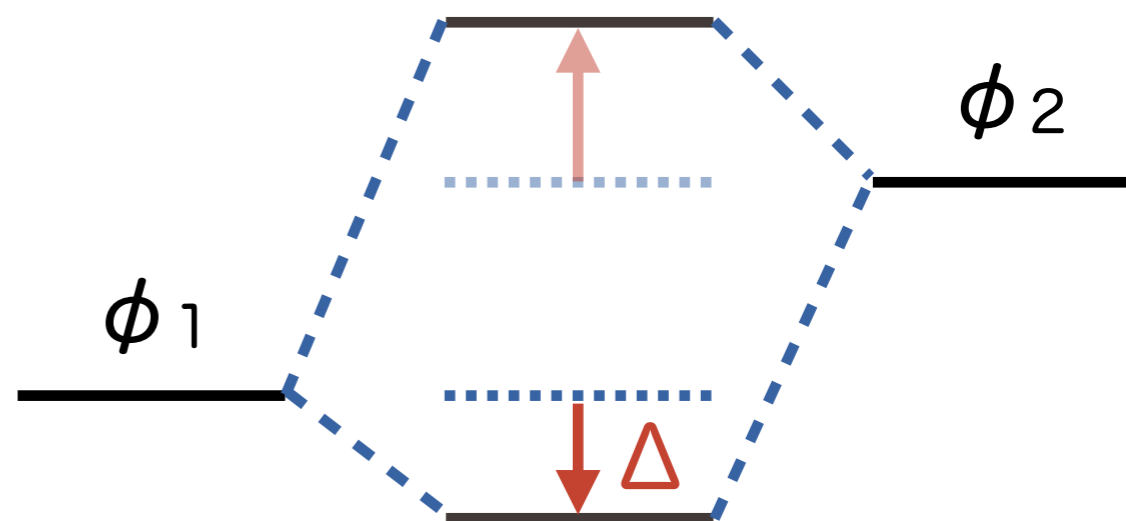
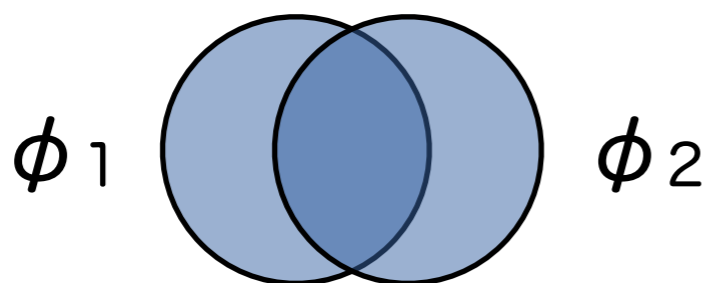
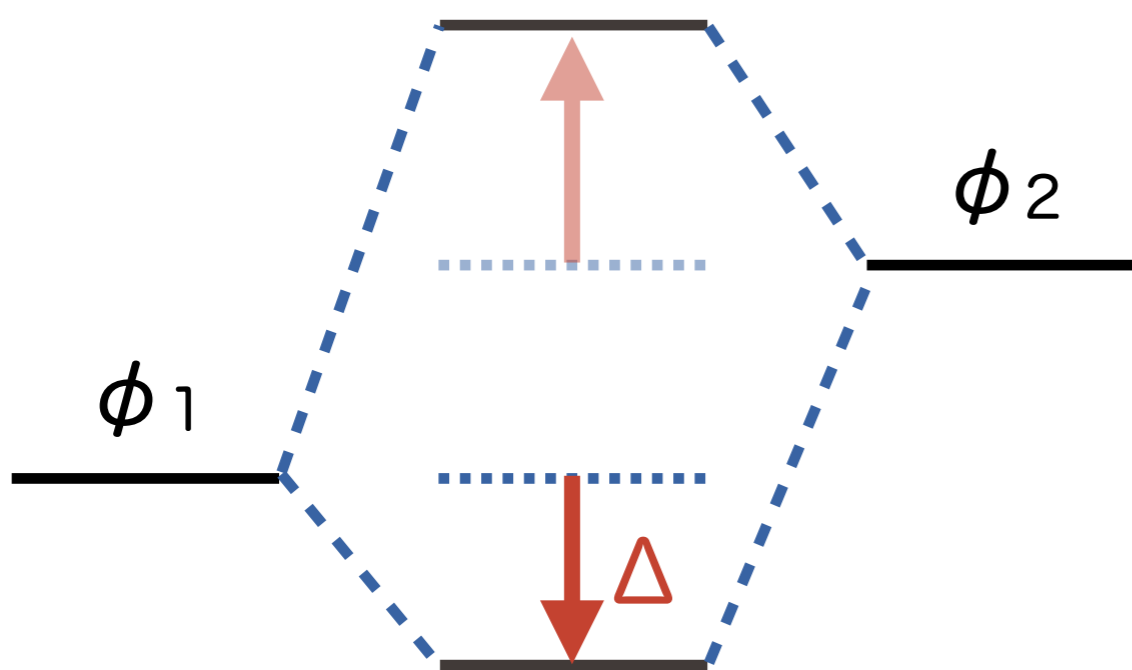
↓ 反結合性



軌道相互作用：法則②

2つの分子軌道の重なりが大きいほど相互作用は強い

- ➔ 占有軌道の「安定化量 (Δ) が大きくなる」
- ➔ 生成する化合物が「より安定になる」

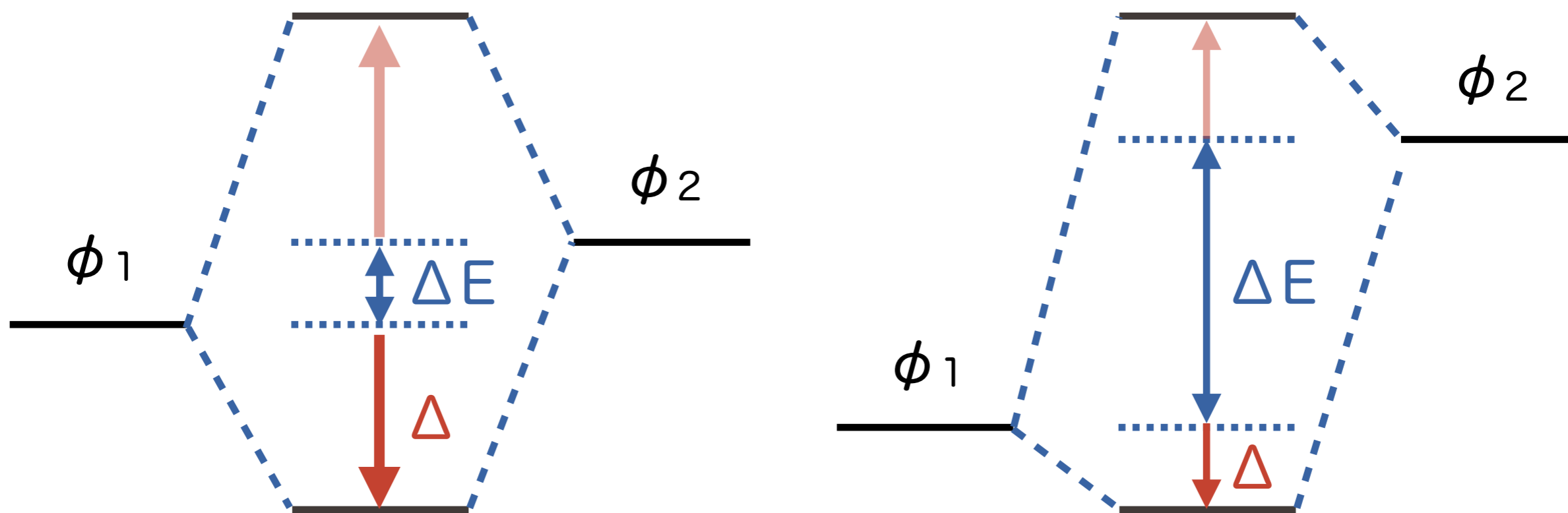


軌道相互作用：法則③



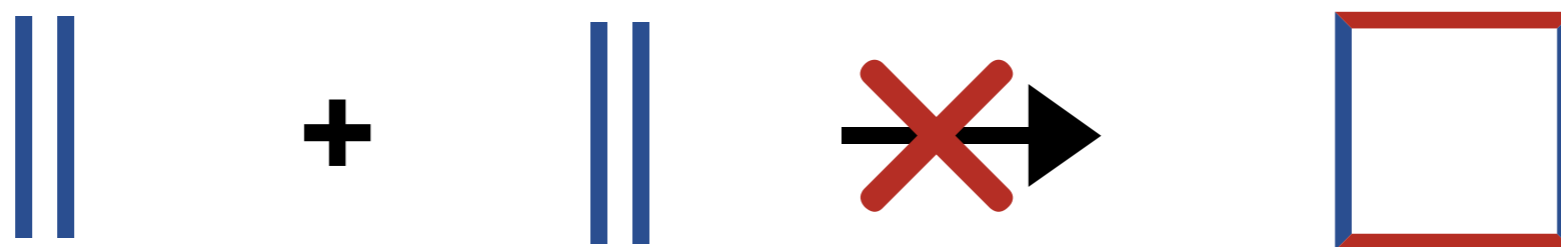
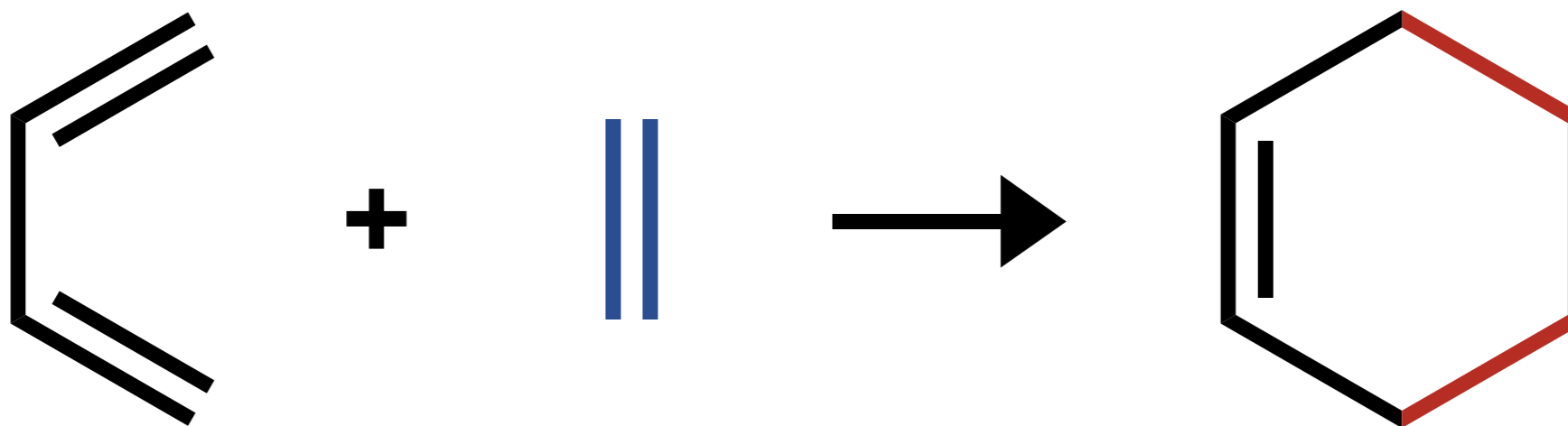
分子軌道のエネルギー差が小さいほど相互作用は強い

- ➔ 占有軌道の「安定化量 (Δ) が大きくなる」
- ➔ 生成する化合物が「より安定になる」



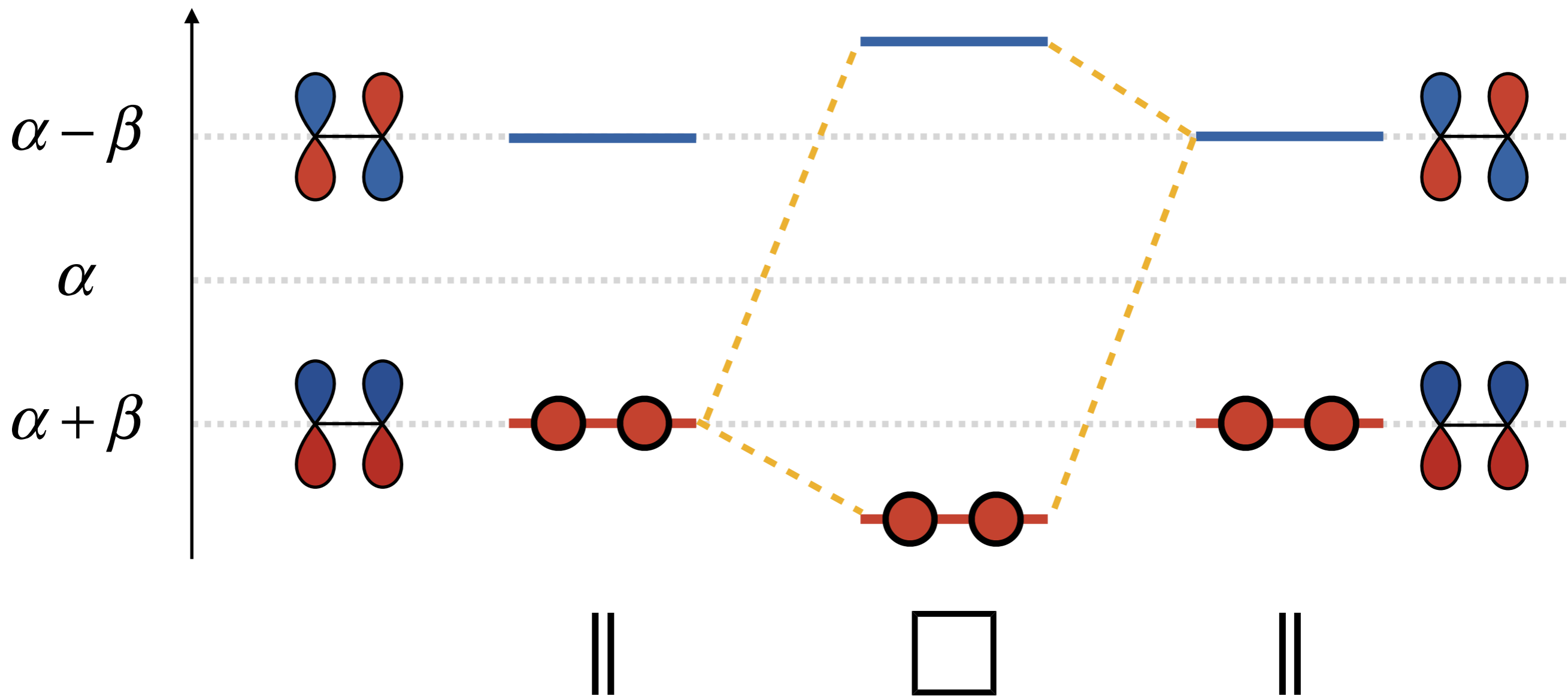
演習 (14) 分子軌道から化学反応を読み解く

問① エチレンとブタジエンでは環化反応が起こるが、
エチレン同士では反応が起こらない。なぜか？

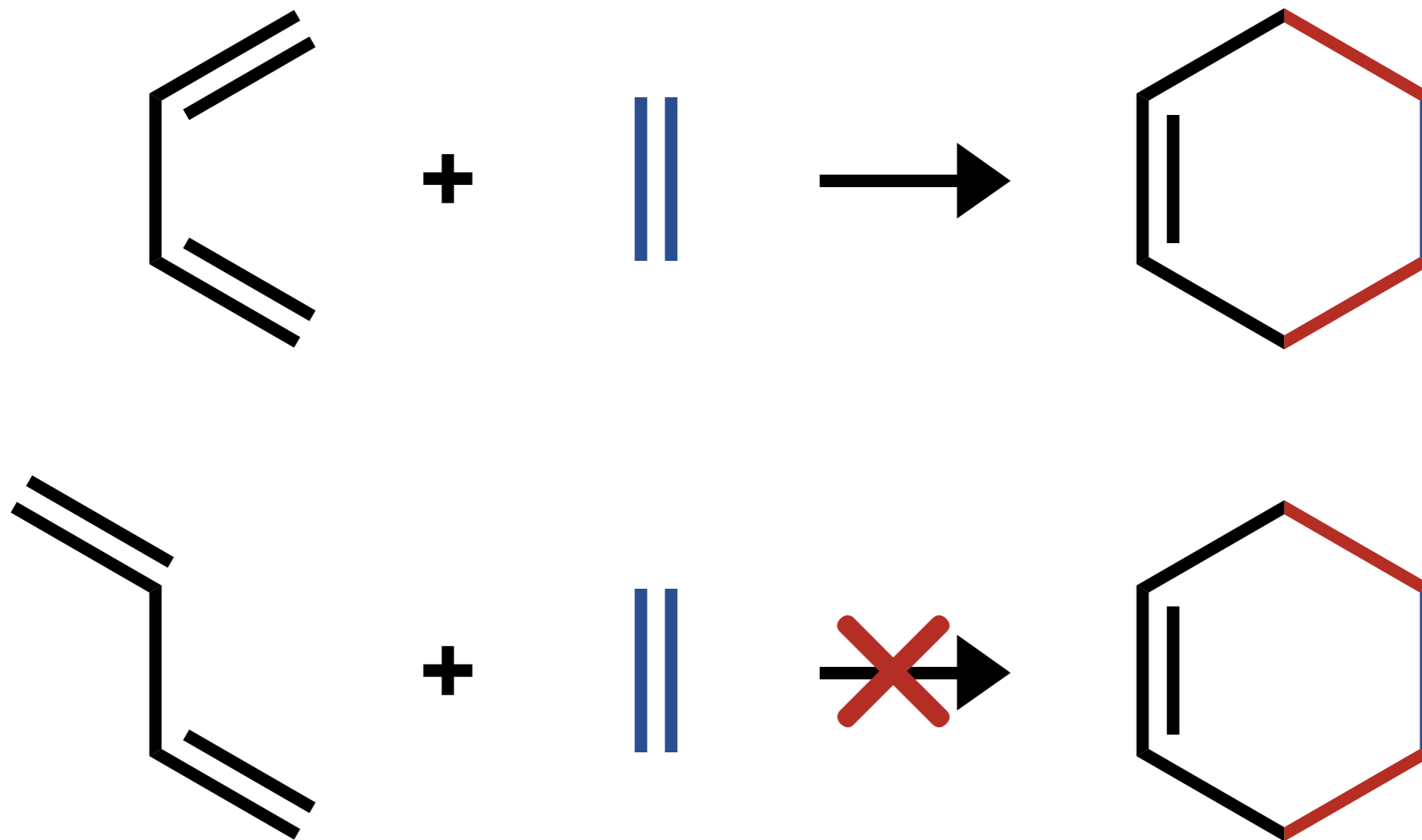


問①のヒント

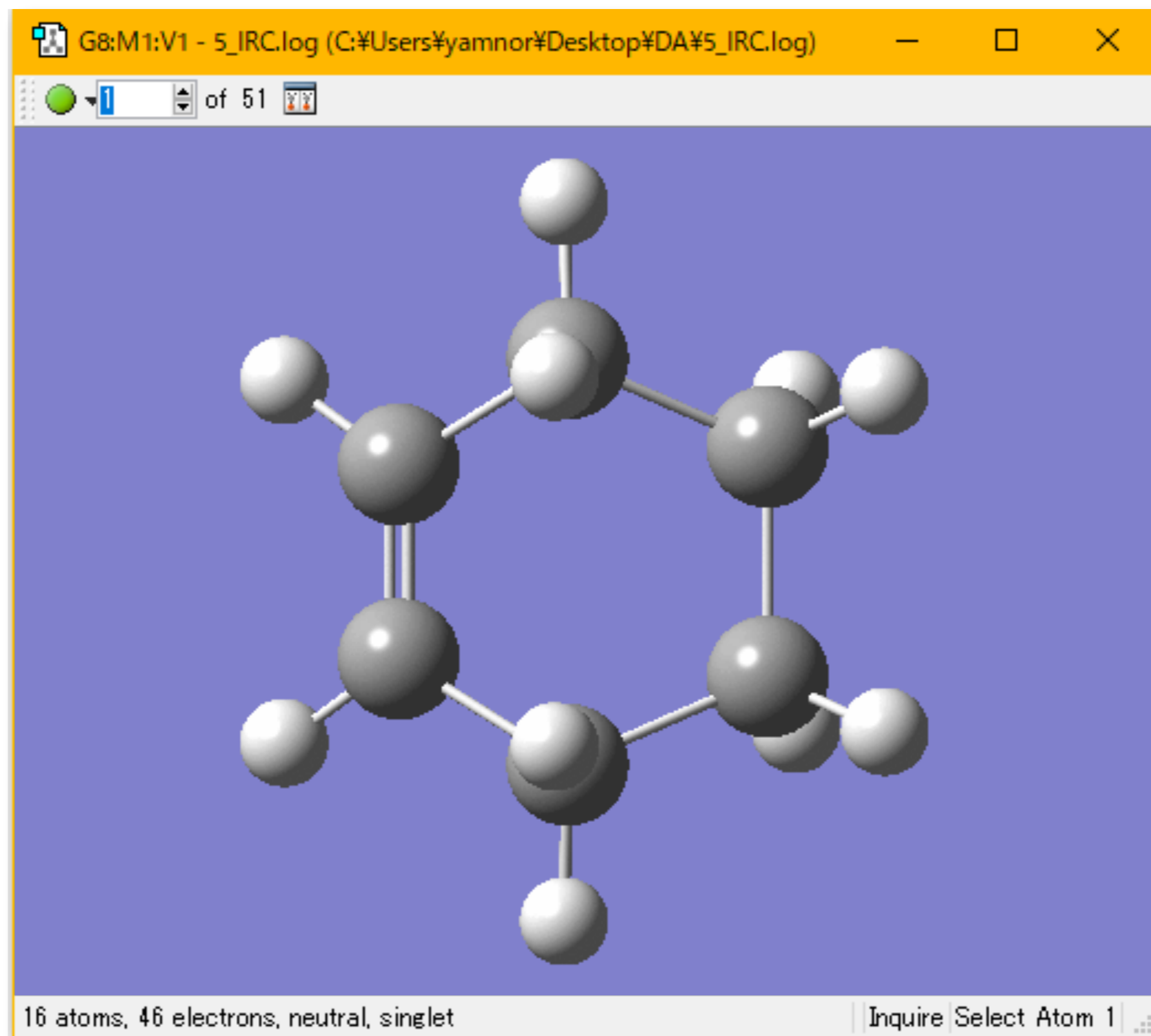
2つのエチレンのHOMOとLUMOの位相はそろっているのだろうか？ → 軌道相互作用の「**法則①**」



問② Diels-Alder 反応が起こるとき、**ブタジエンはシス型である必要がある。**なぜか？

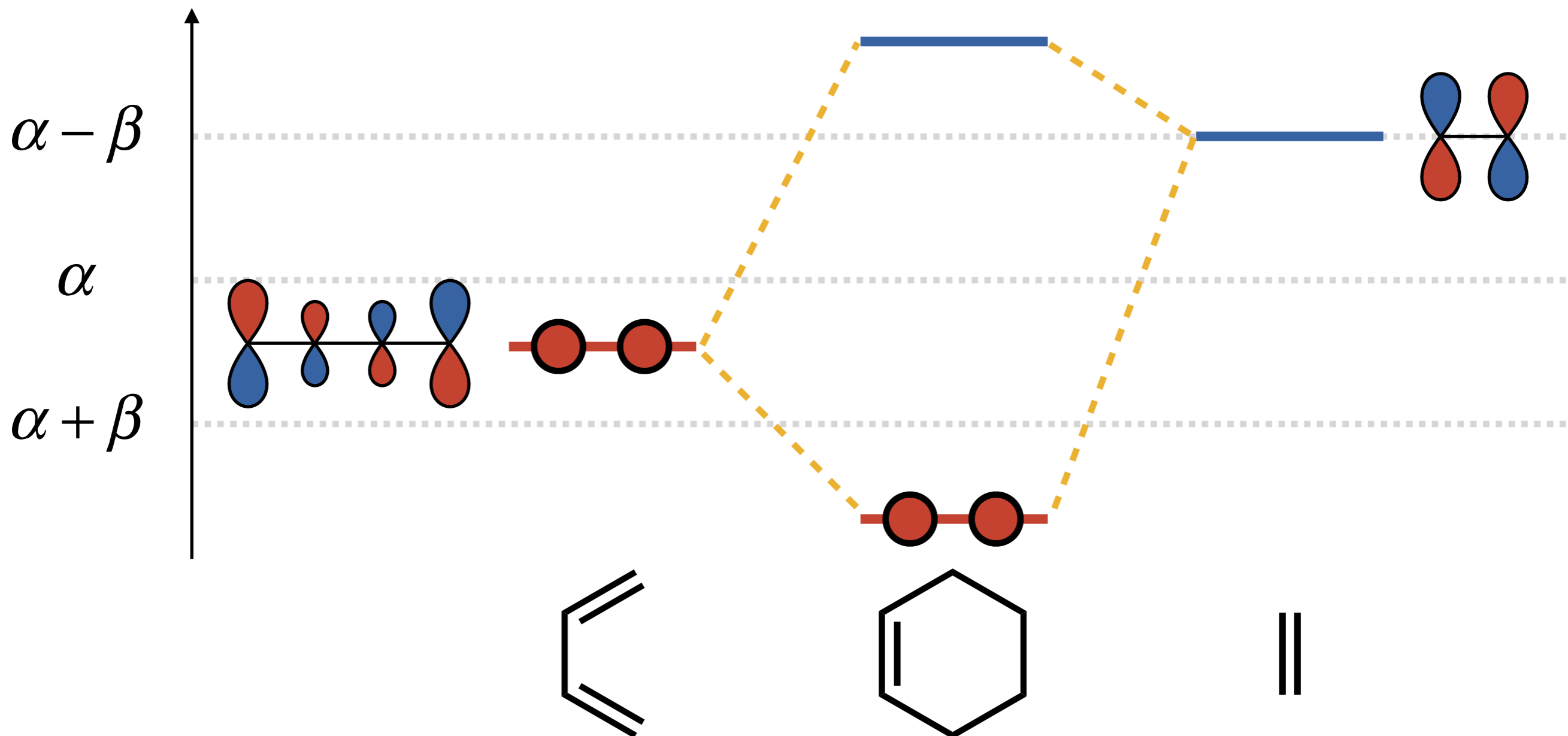


問②の補足

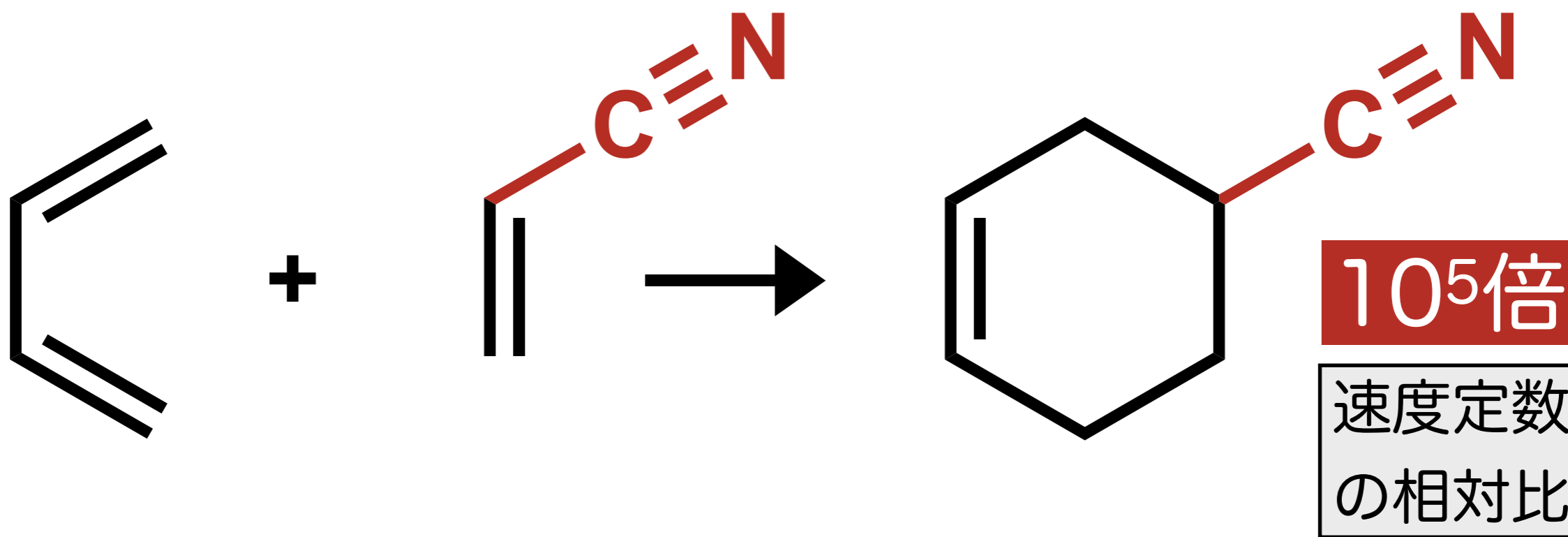
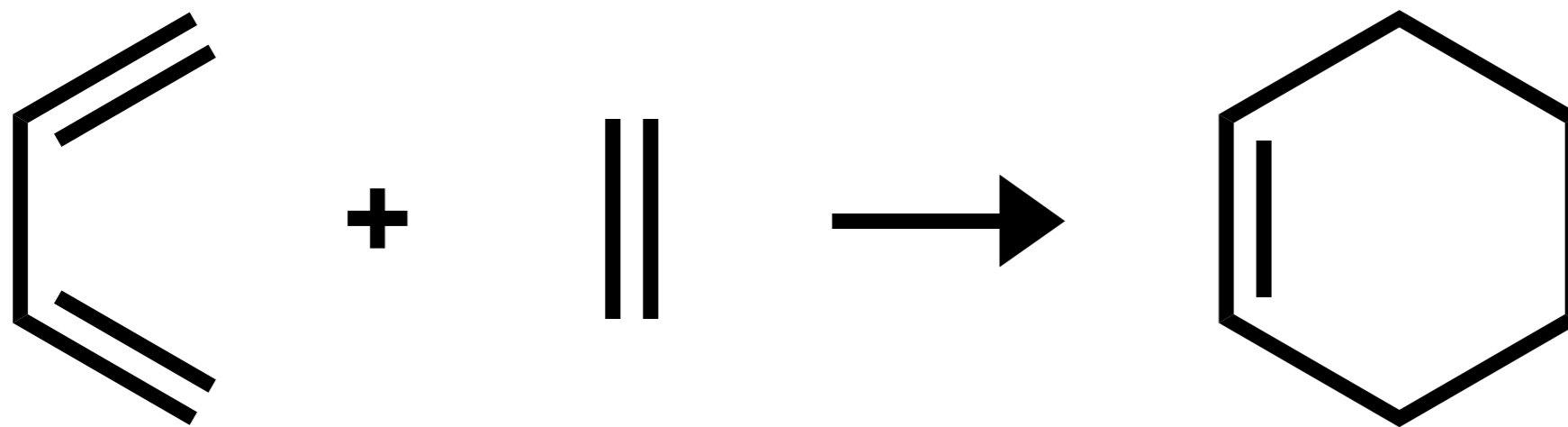


問②のヒント

ブタジエンのシス型とトランス型では，軌道の重なりはどう違う？ → 軌道相互作用の「**法則②**」



問③ エチレンにシアノ基（電子求引基）を付加すると Diels-Alder反応が促進される。なぜか？



問③の補足

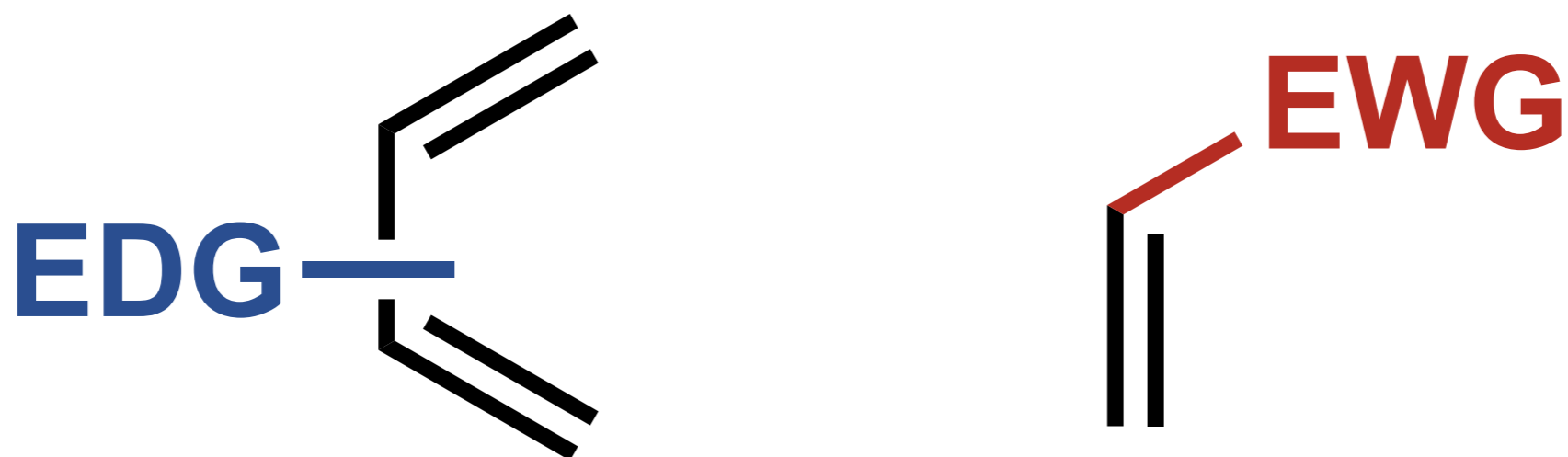
共役ジエンに **電子供与基 (EDG)** を付加

→ 共役ジエンの HOMO 準位が上がる

アルケンに **電子求引基 (EWG)** を付加

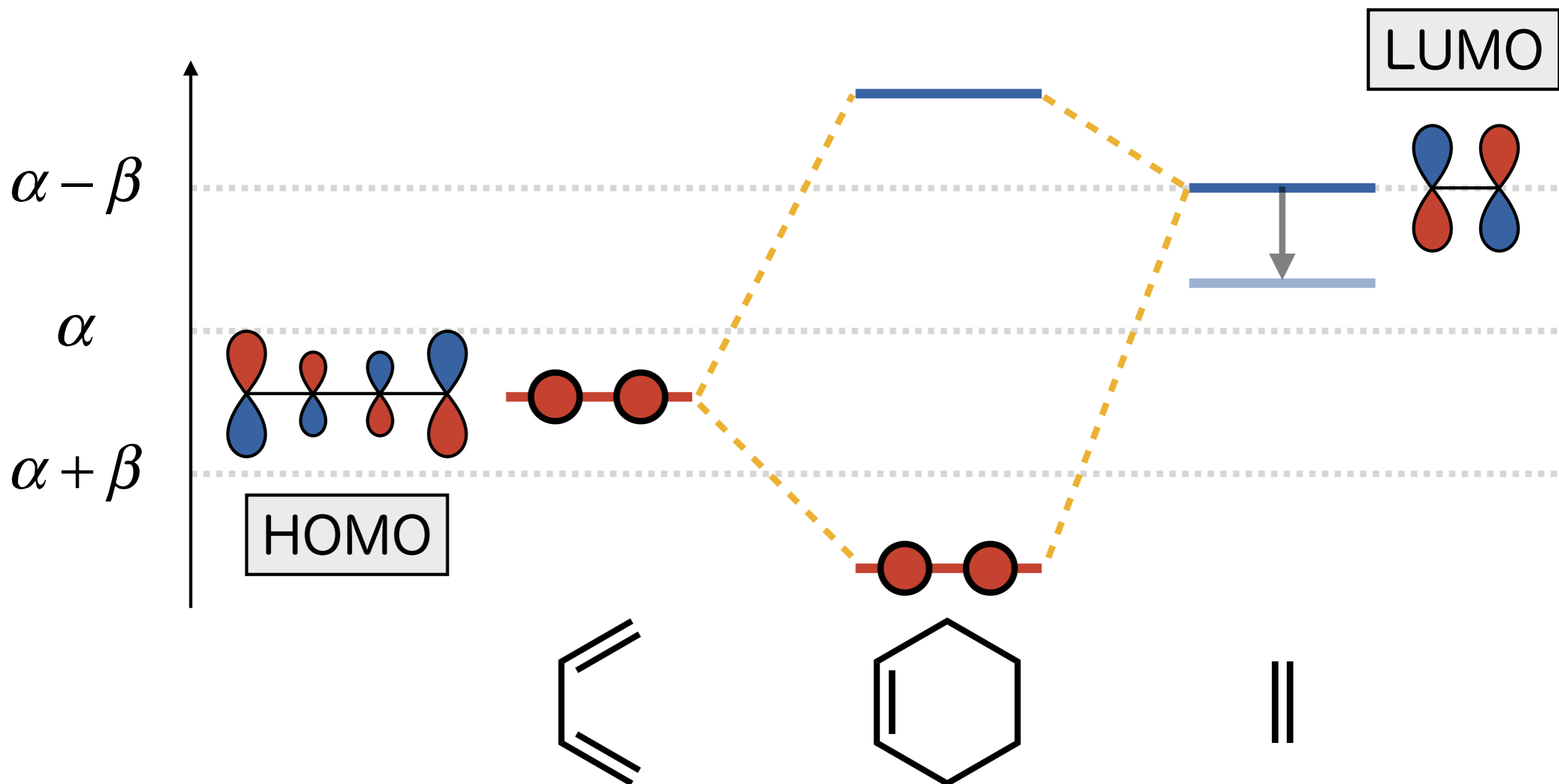
→ アルケンの LUMO 準位が下がる

→ **シアノ基 (-CN)** は **電子求引基** である



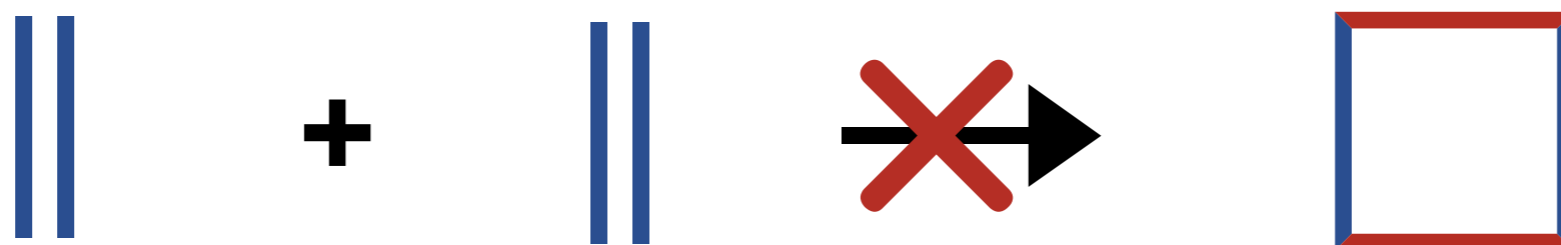
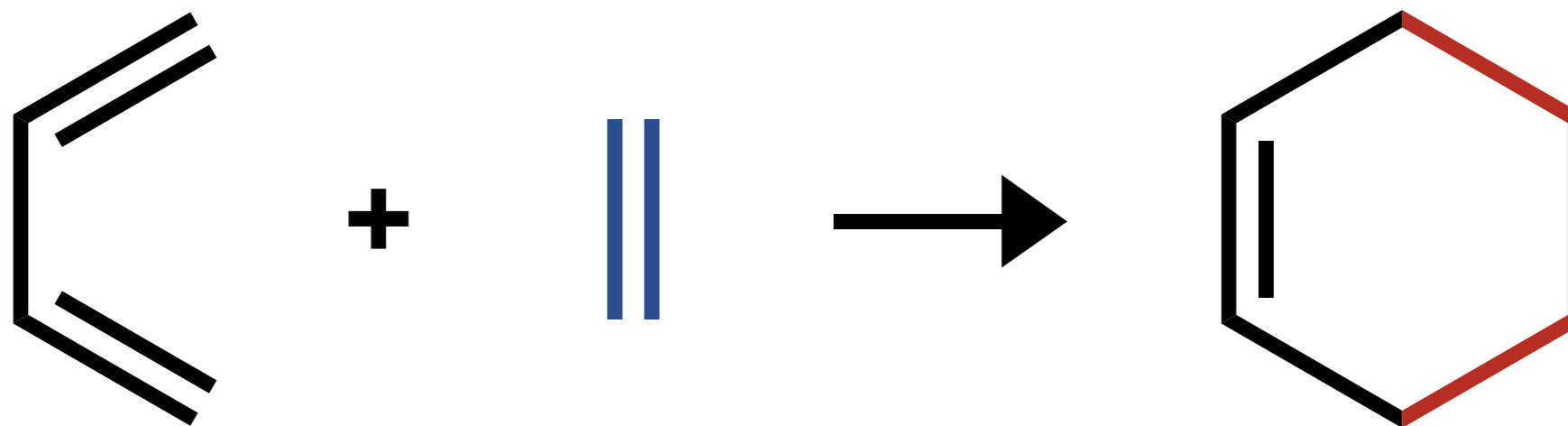
問③のヒント

エチレンのLUMO準位が下がるとき，軌道相互作用はどう変化するのか？ → 「法則③」



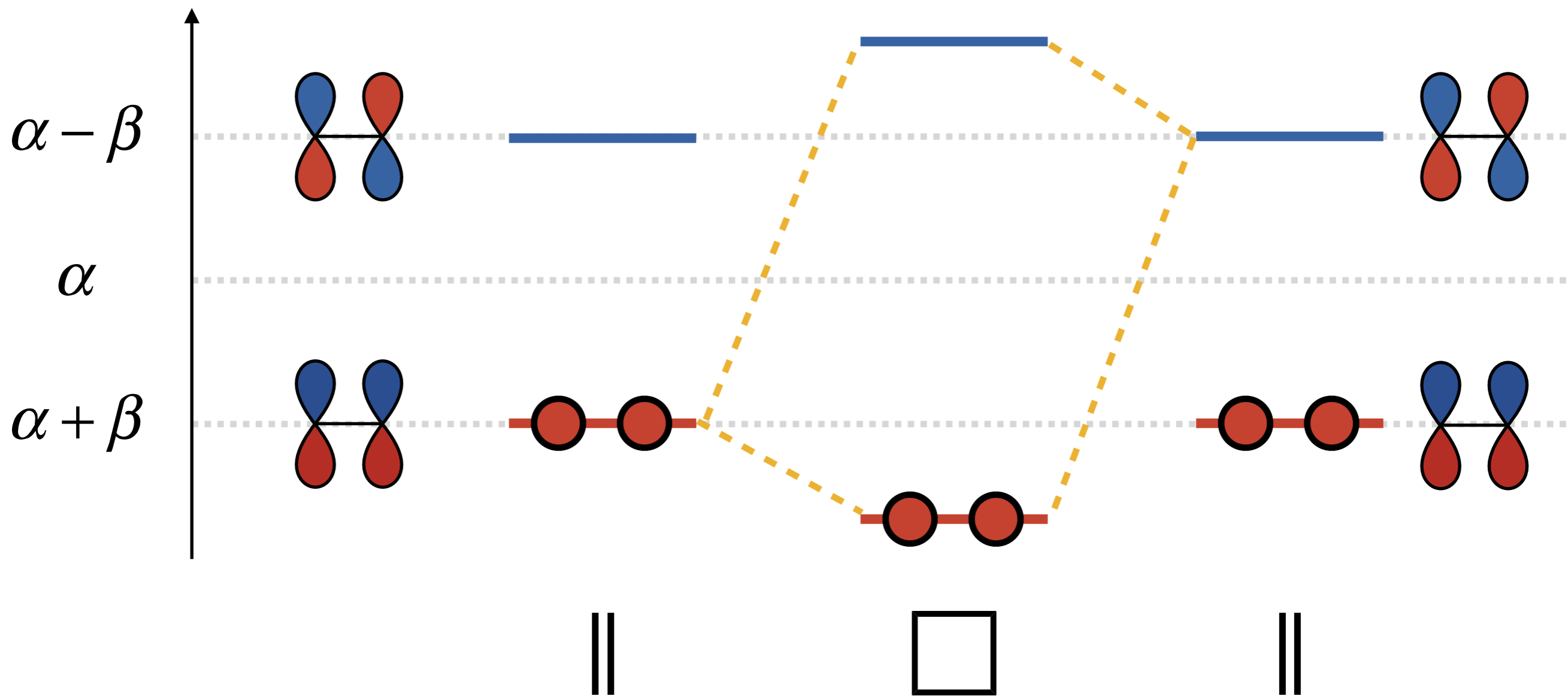
演習 (14) 解答

問① エチレンとブタジエンでは環化反応が起こるが、
エチレン同士では反応が起こらない。なぜか？



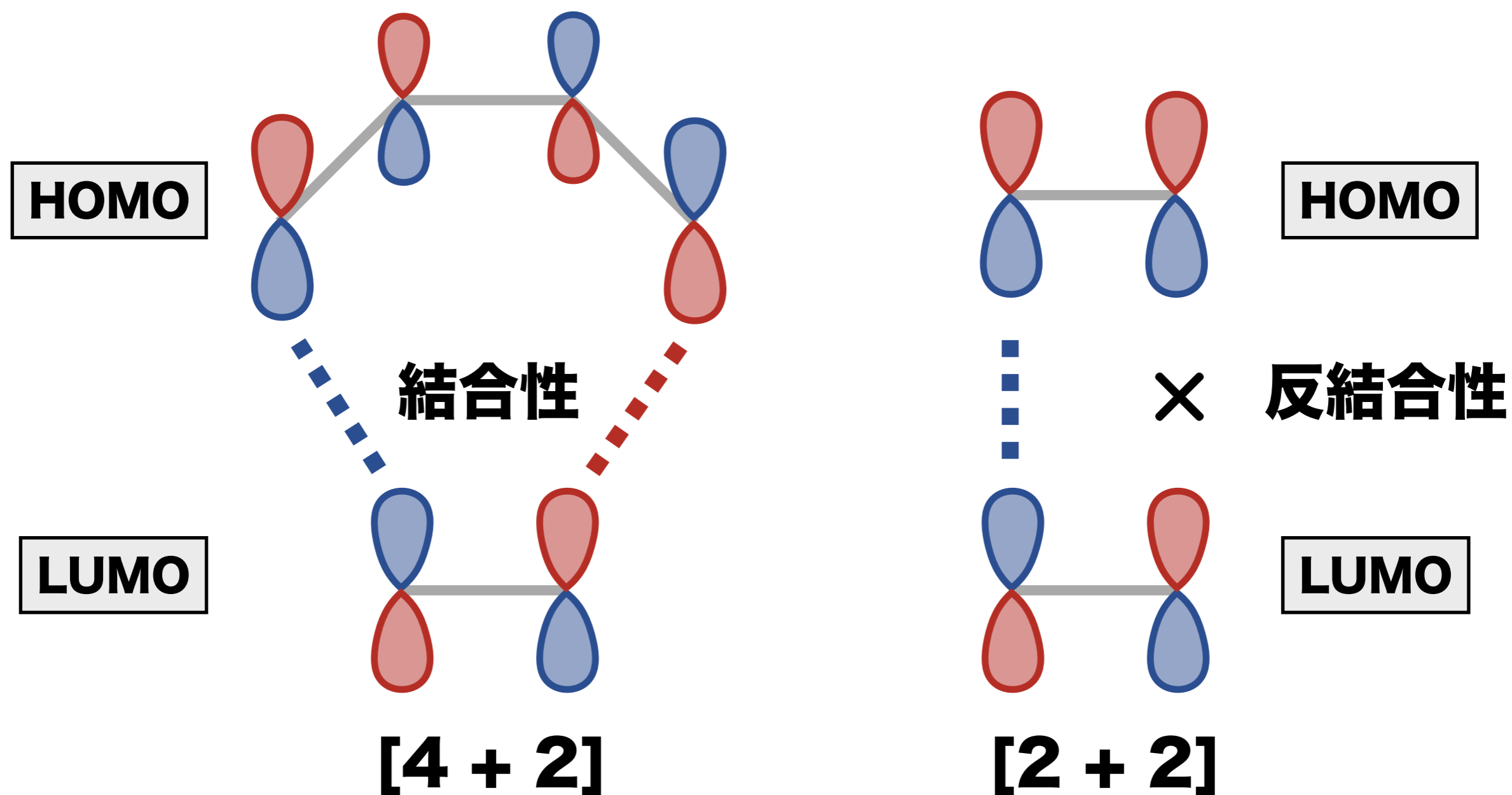
問①のヒント

2つのエチレンのHOMOとLUMOの位相はそろっているのだろうか？ → 軌道相互作用の「**法則①**」

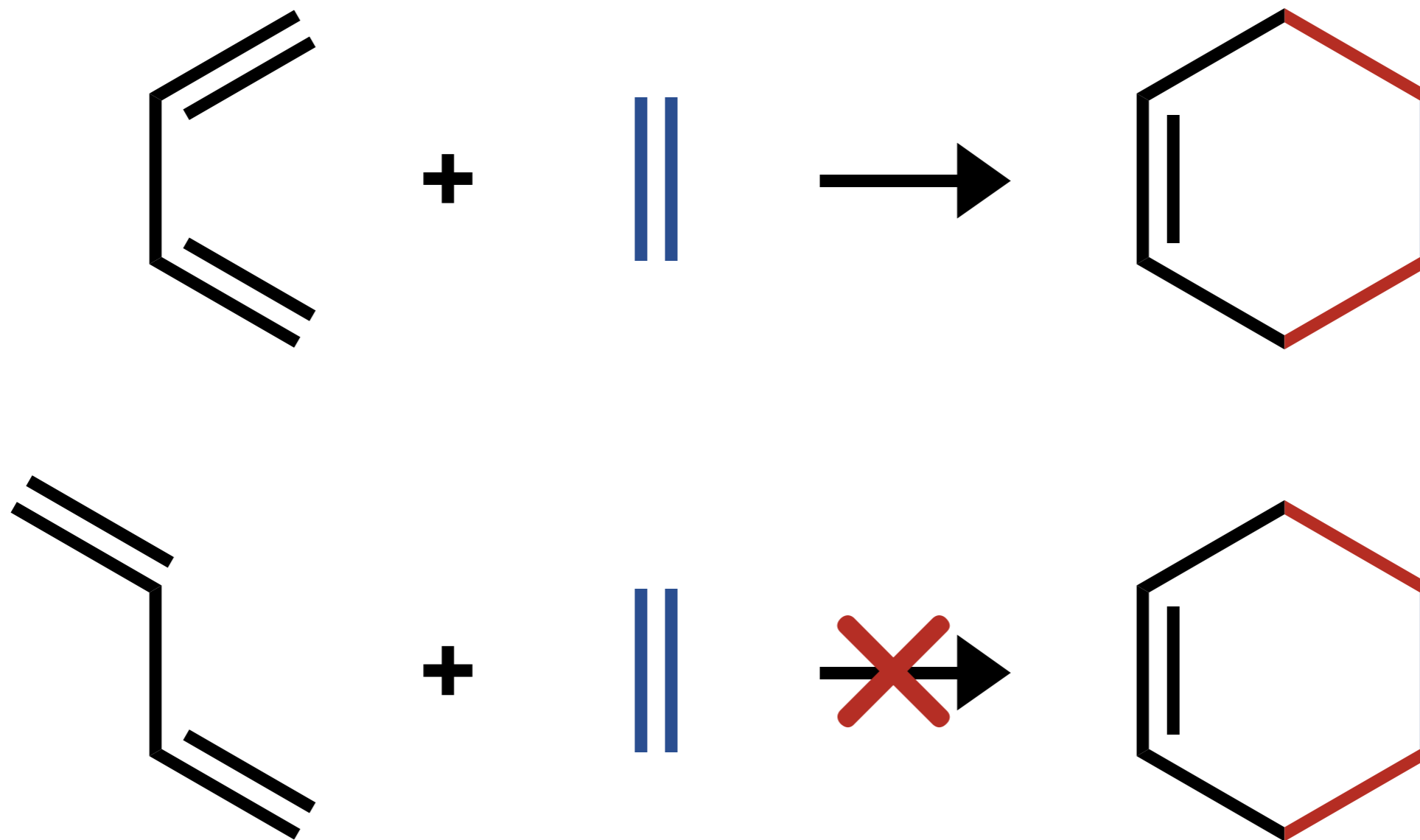


問①の解答

エチレン同士の場合， HOMO と LUMO の
位相がそろわない → 結合を形成しない（法則①）

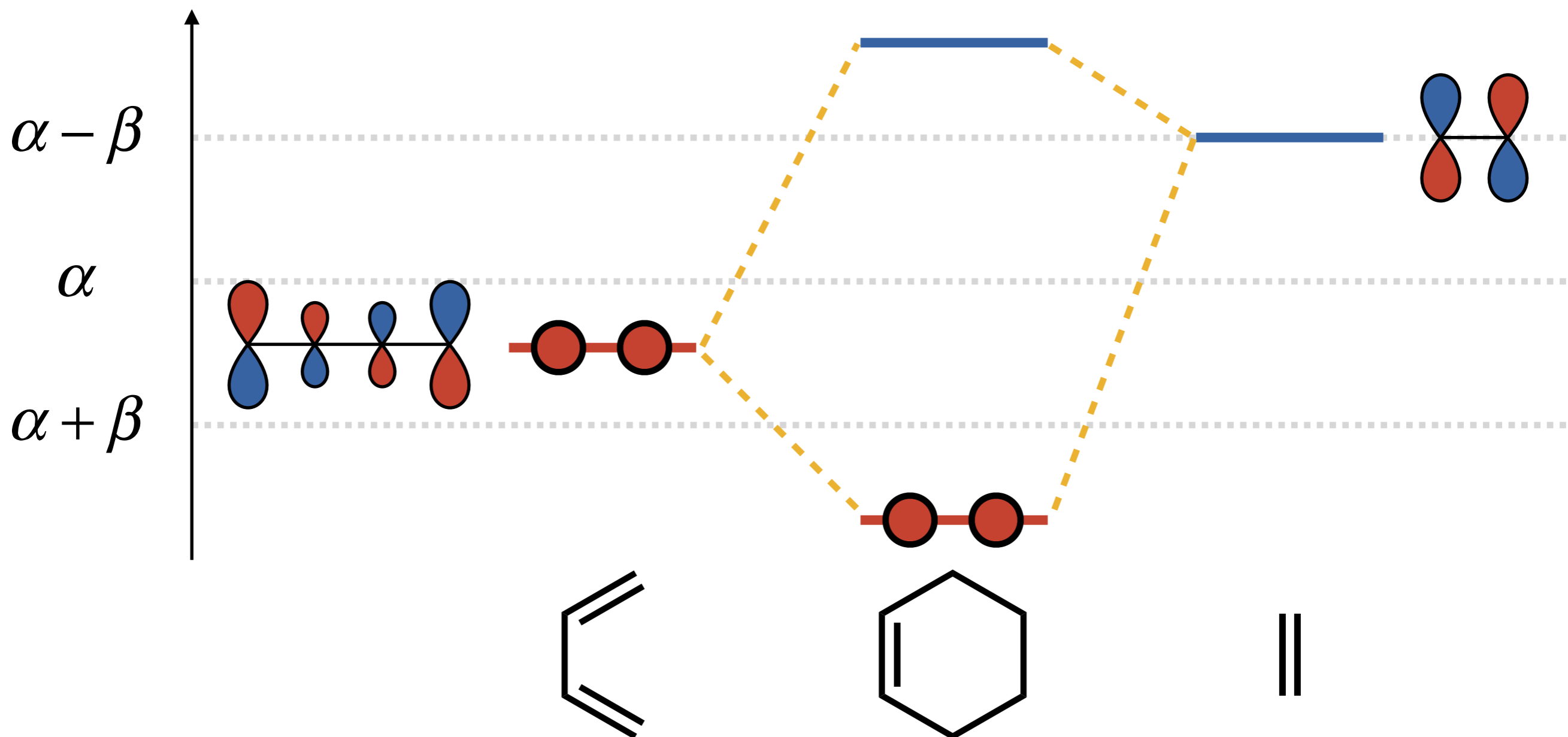


問② Diels-Alder 反応が起こるとき、**ブタジエンはシス型である必要がある。**なぜか？



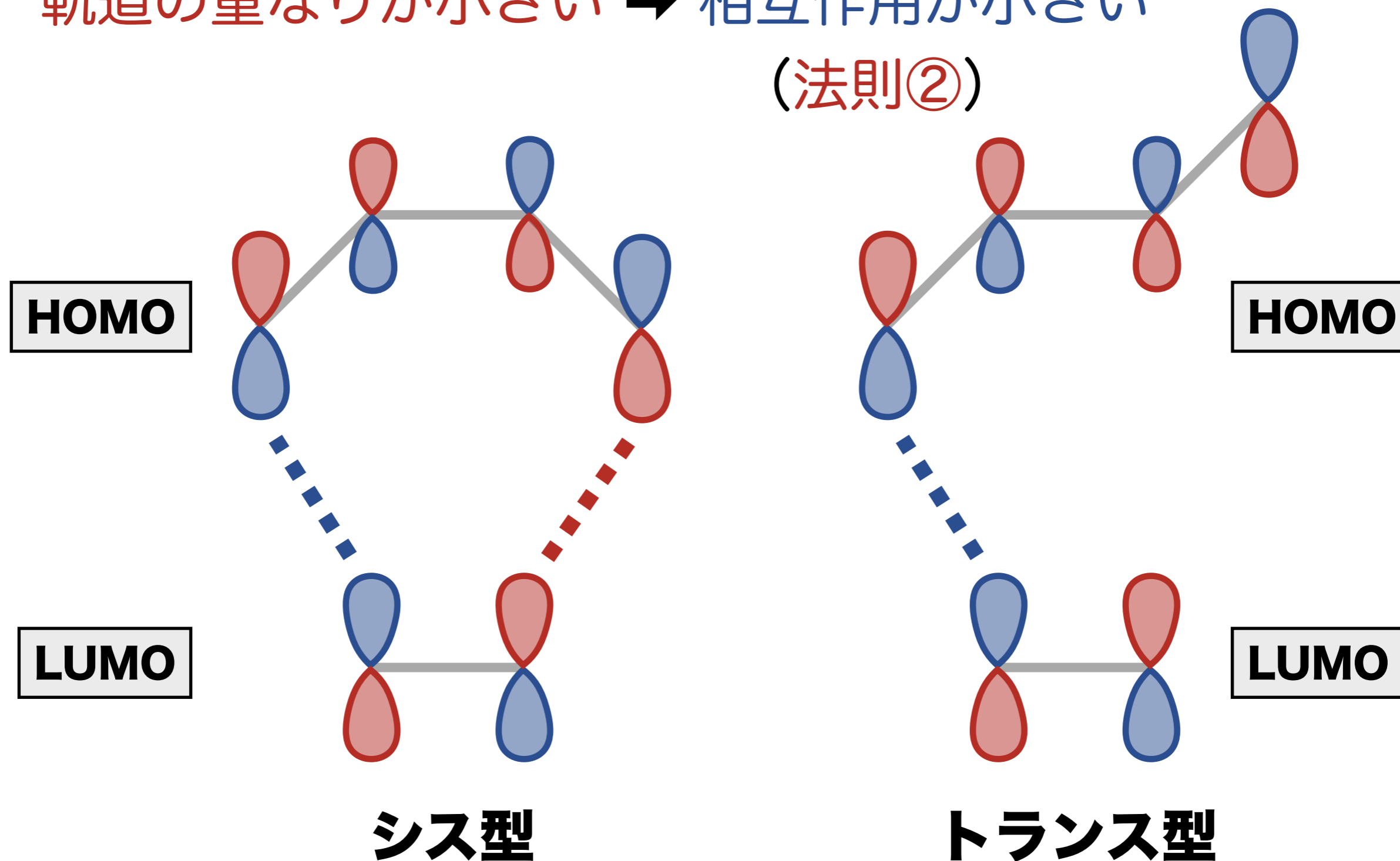
問②のヒント

ブタジエンのシス型とトランス型では、軌道の重なりはどう違う？ → 軌道相互作用の「**法則②**」

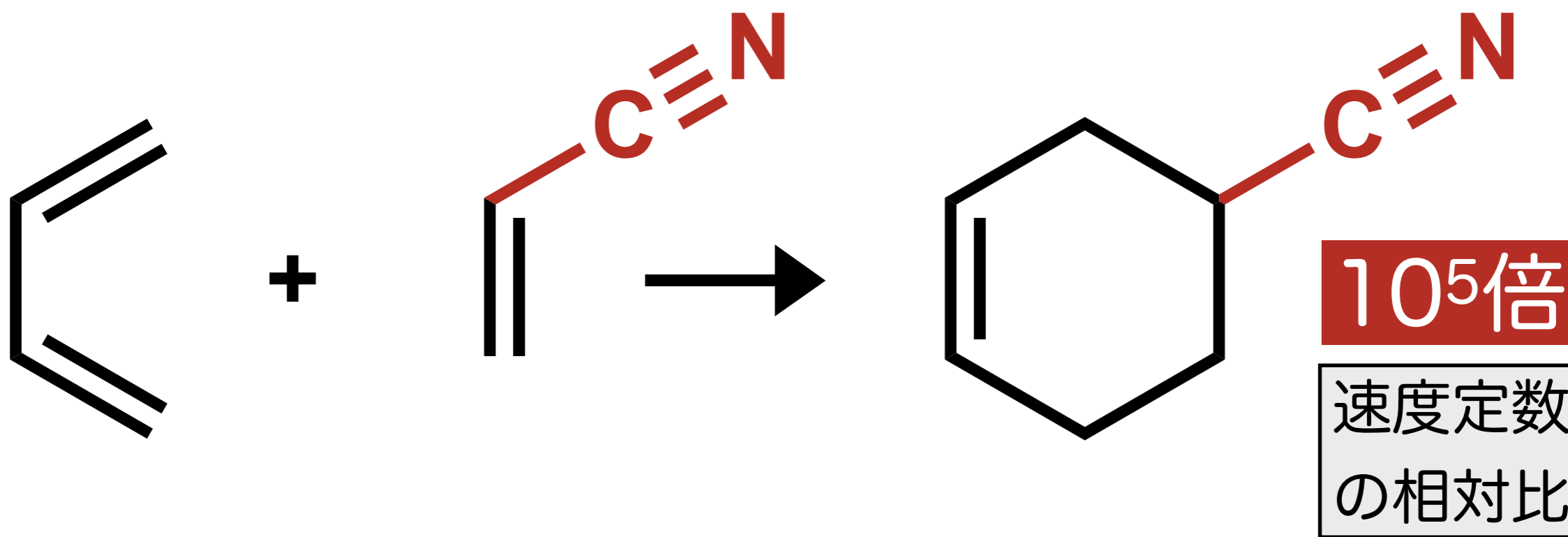
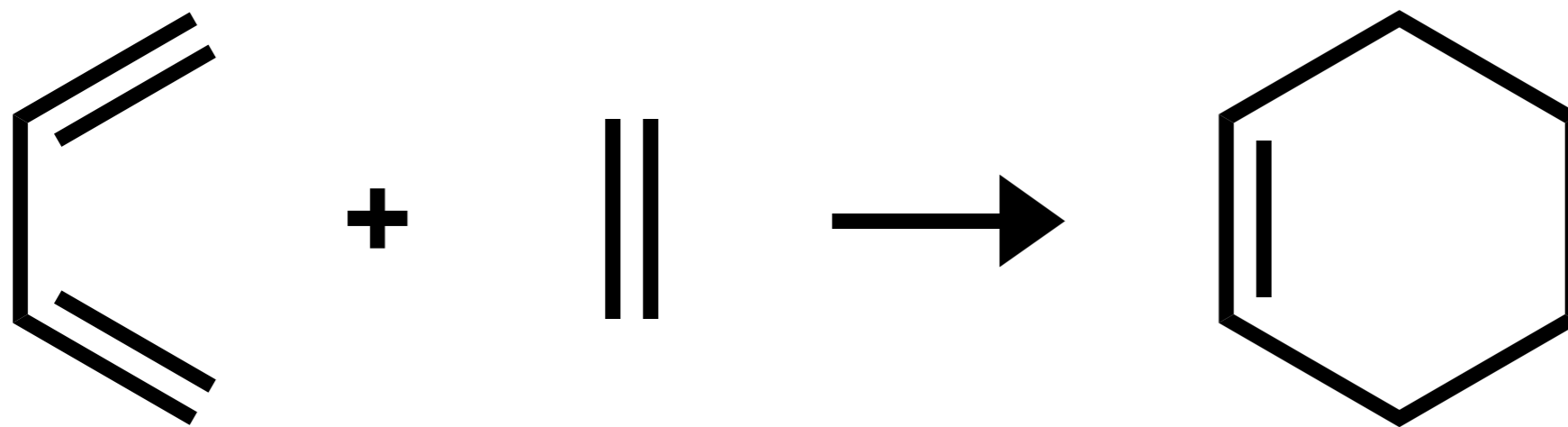


問②の解答

トランス型の場合，HOMO と LUMO の
軌道の重なりが小さい → 相互作用が小さい
(法則②)

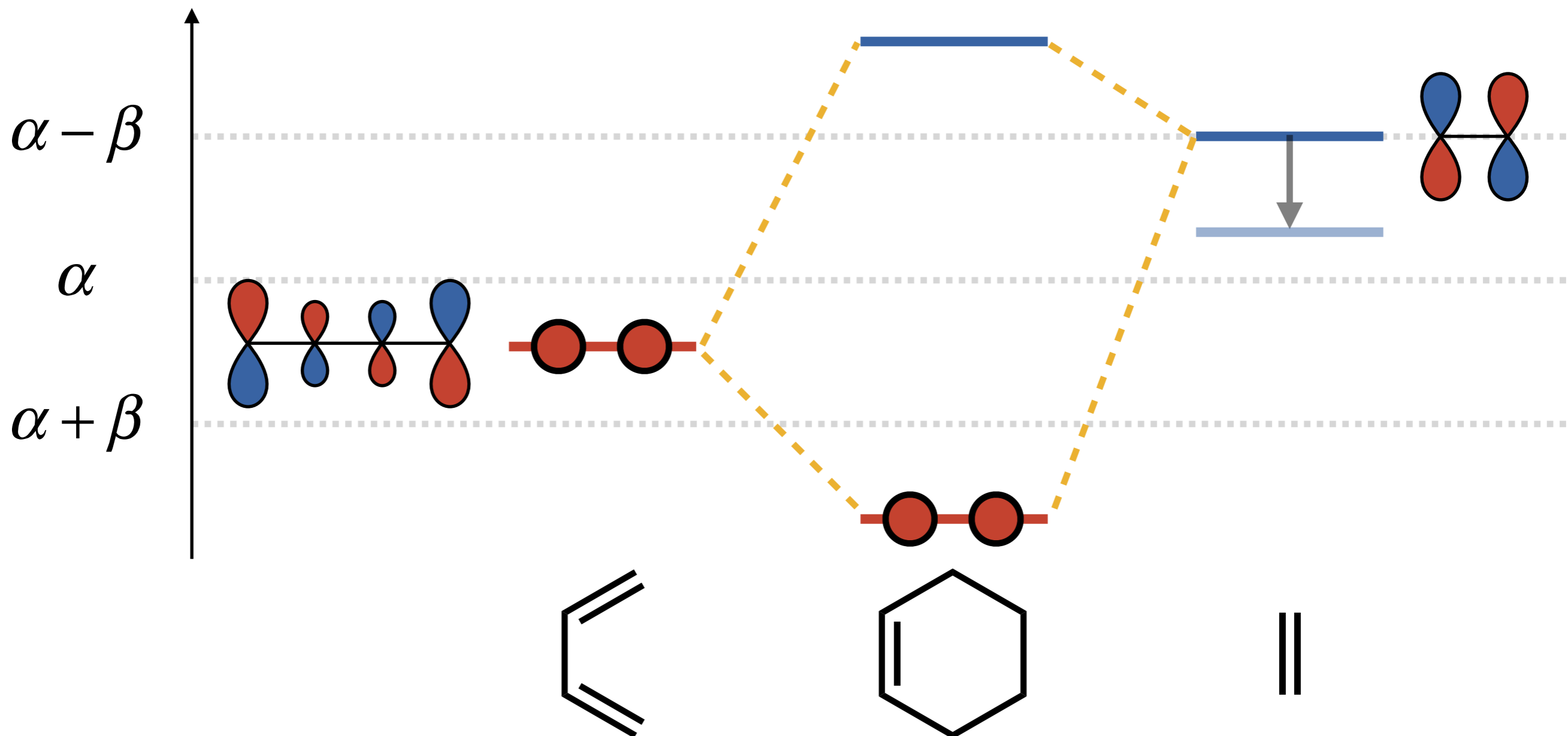


問③ エチレンにシアノ基（電子求引基）を付加すると Diels-Alder反応が促進される。なぜか？



問③のヒント

エチレンのLUMO準位が下がる時、軌道相互作用はどう変化するのか？ → 「法則③」



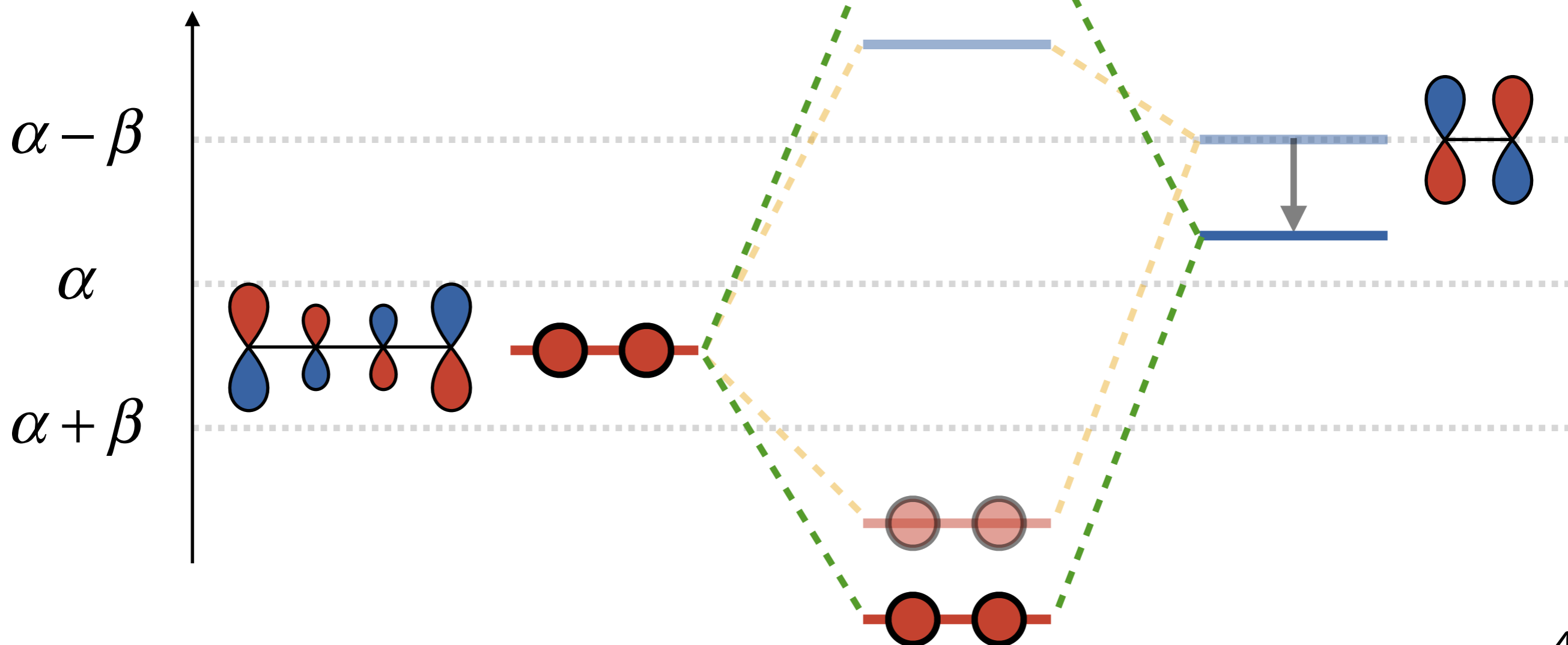
問③の解答

シアノ基を付与するとエチレンのLUMO準位が下がる

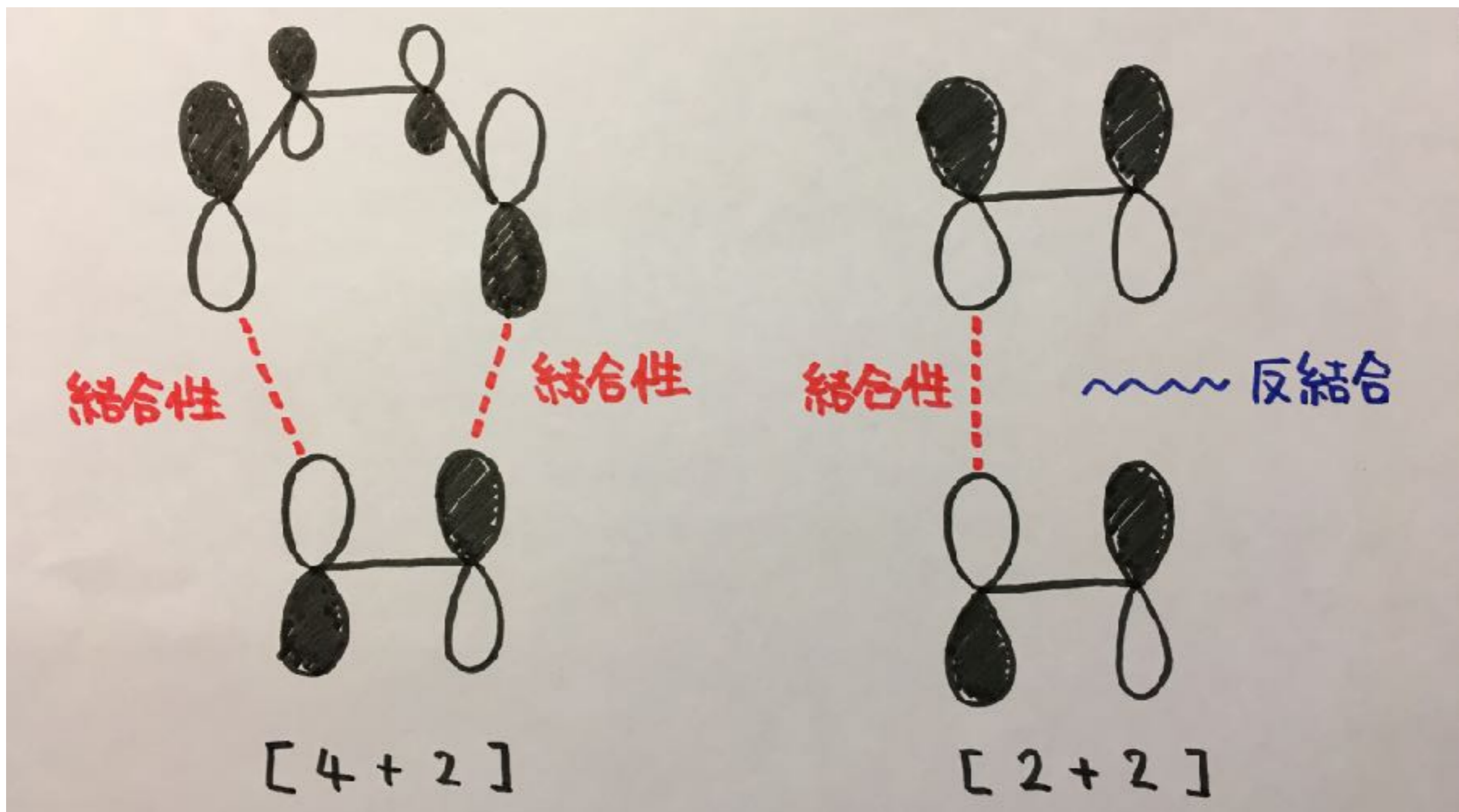
➡ HOMO-LUMO エネルギー差が小さくなる

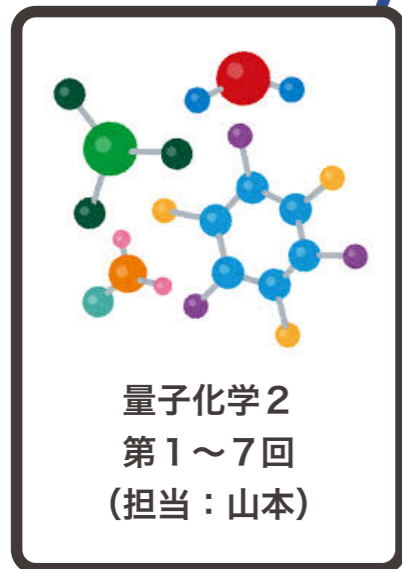
➡ 相互作用が大きくなり，反応系が安定化（**法則③**）

➡ 反応が促進する

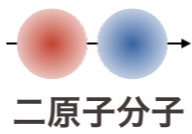


できる化学者は「図」で考える

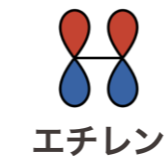




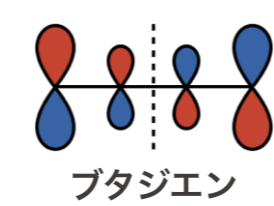
量子化学1の
学習内容を
「復習」する



第1回
二原子分子の電子状態を変分原理で解く (復習)

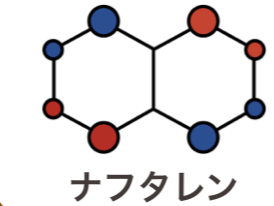


第2回
エチレンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

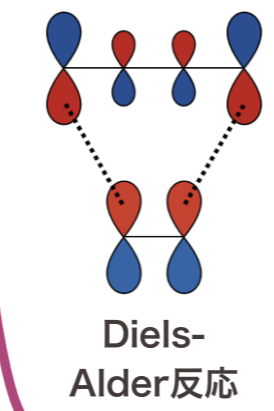


第3回
ブタジエンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

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