

物質化学 100 問集 訂正箇所

物質化学 100 問集（大阪大学出版 2018 年）の初版第 1 刷にて発見された誤りなどを以下、赤字で記す。

訂正履歴

2018 年 3 月 14 日 問 27 (21 ページ), 解答 (131 ページ)

問 27 分子軌道法の応用：フロンティア軌道論 (21 ページ)

問題 3 (2,4,6)-オクタトリエンの電子環状反応は立体選択的であり，その説明には軌道相互作用を考える必要がある．図 27.2 に示す熱的な閉環反応が立体選択性をもつ理由について，図の炭素 2 から炭素 7 までの π 軌道共役について Hückel 法から導かれる軌道相関図を用いて説明せよ．

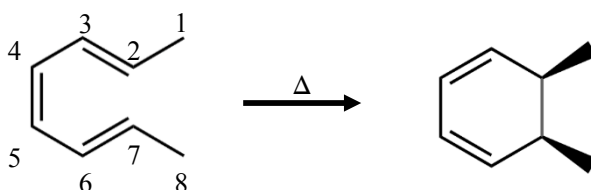


図 27.2 (2,4,6)-オクタトリエンの熱的な電子環状反応の立体選択性

問 27 分子軌道法の応用：フロンティア軌道論 [解答] (131 ページ)

問題 3 ペリ環状反応の反応過程（反応物，生成物，遷移状態）において保持される対称要素がある場合，反応のあいだ分子軌道はその対称要素に関して対称性を維持しなければならない．同旋による反応では 2 回回転(C_2)対称，逆旋ではミラー(σ_v)対称が維持される．まず，反応物と生成物の分子軌道が，それぞれの要素に関して対称(Symmetric: S)か反対称(Antisymmetric: A)かを評価する．次に反応過程で分子軌道のエネルギーがどのように変化するか，軌道相関図を用いて考える．同旋の軌道相関図を図 27A. S1，逆旋の軌道相関図を図 27A. S2 に示した．同旋では結合性軌道をもった HOMO の π_3 軌道が反結合性軌道をもった π^*_1 と相関しているため，禁制反応である．一方で，逆旋では反結合性軌道との相関はない

ため、熱的に許容反応であることがわかる。このことから *trans-cis-trans*-(2,4,6)-オクタトリエンの熱的な閉環反応は逆旋によって進行すると考えられる。

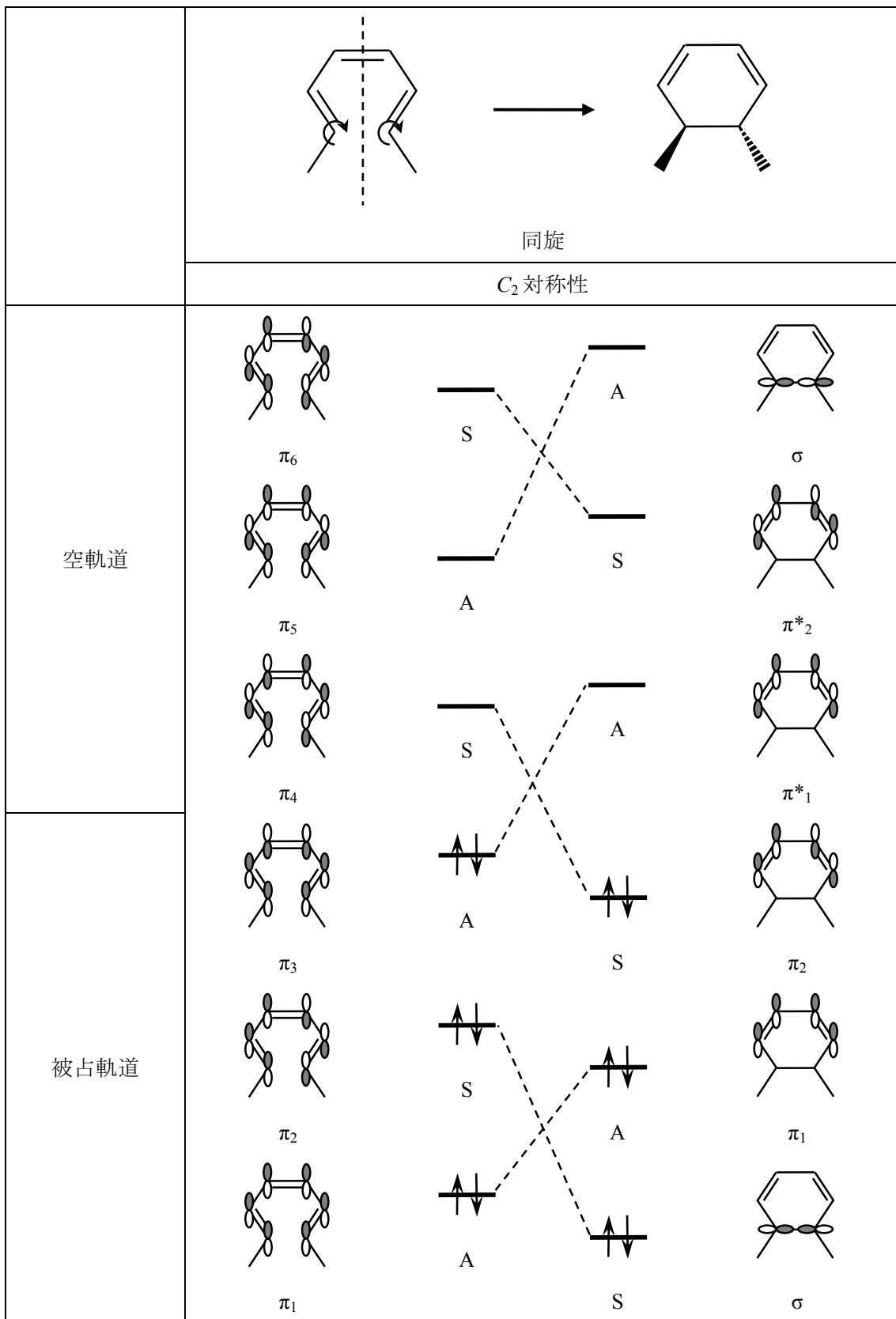


図 27A. S1 (2,4,6)-オクタトリエンの同旋における軌道相関図

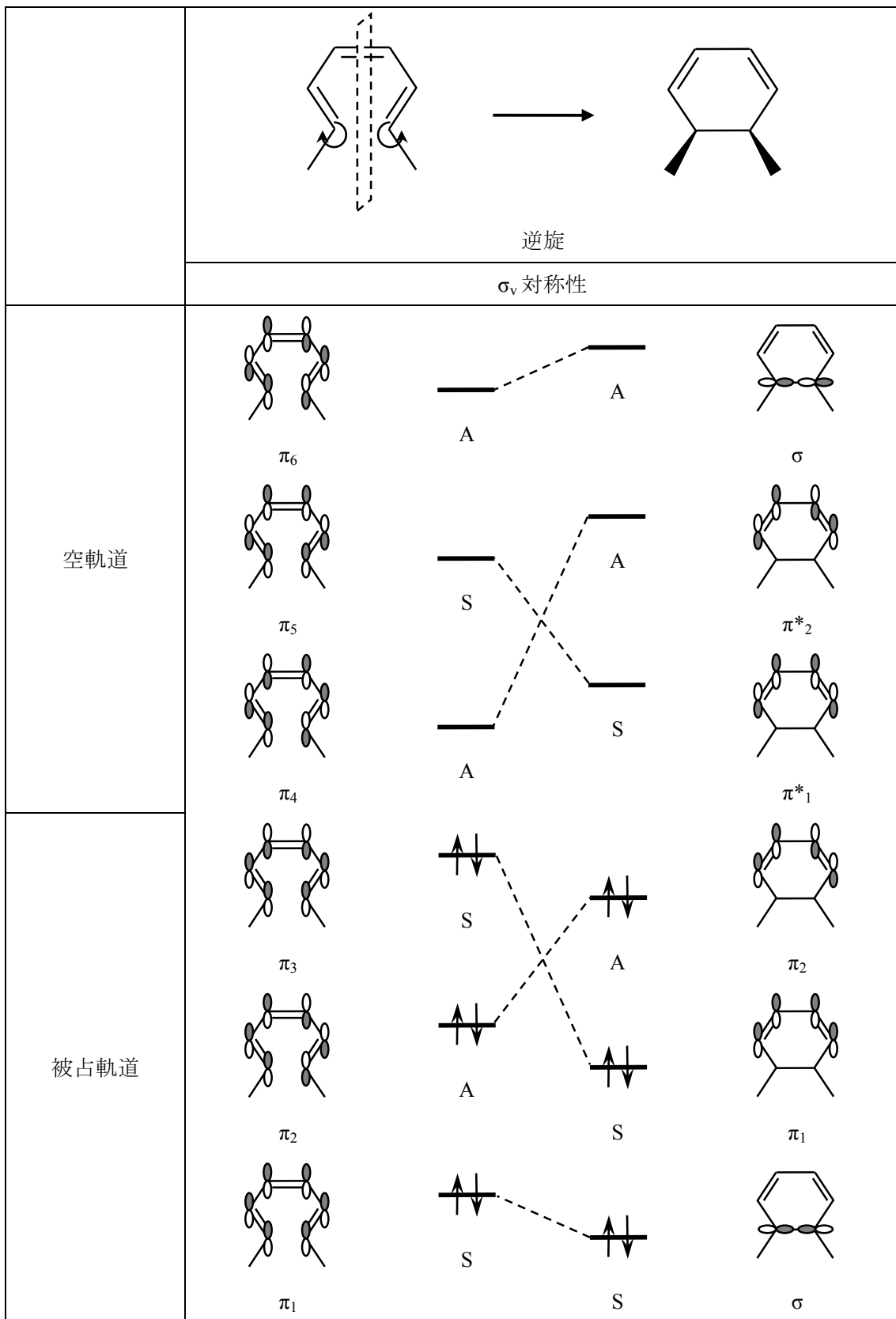


図 27A. S2 (2,4,6)-オクタトリエンの逆旋における軌道相関図

解説

問題 3 ペリ環状反応に関する選択性を軌道の対称性をもとに一般化したものが Woodward–Hoffmann 則である。この法則では反応に関係する σ と π 結合の電子数および向きによってその反応が対称許容かを判断し、向きを表すのにスプラ型(s)とアンタラ型(a)を用いる。 π 結合は反応するローブが同じ側ならスプラ型、逆側ならアンタラ型とよばれ、 σ 結合は内または外向き同士ならスプラ型、内向きと外向きの組み合わせの場合にはアンタラ型となる。これをもとに電子数 $4n+2$ のスプラ型 ($(4n+2)_s$ と記す) と、電子数 $4n$ のアンタラ型 ($(4n)_a$ と記す) の総数が奇数であれば熱的反応が許容、偶数であれば光化学的反応が許容となる。この問題の場合、逆旋は $\pi 6_s$ で $(4n+2)_s$ の成分数が 1, $(4n)_a$ 成分数が 0 なので総数 1 で熱的許容、同旋は $\pi 6_a$ で $(4n+2)_s$ と $(4n)_a$ 成分数ともに 0 なので光化学的許容とわかる。

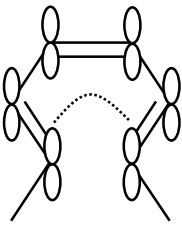
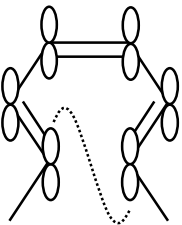
		
	$\pi 6_s$	$\pi 6_a$
総数 : $(4n+2)_s + (4n)_a$	1 (奇数, 熱許容)	0 (偶数, 光許容)

図 27A. S3 閉環反応

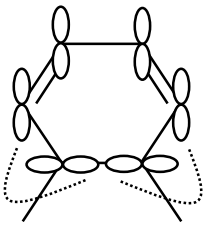
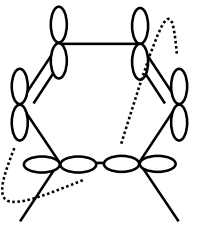
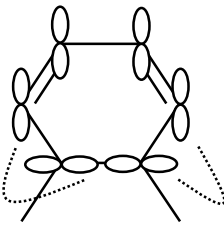
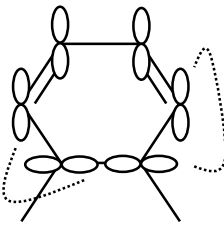
			
$\pi 4_s + \sigma 2_s$	$\pi 4_a + \sigma 2_s$	$\pi 4_s + \sigma 2_a$	$\pi 4_a + \sigma 2_a$
1 (熱許容)	2 (光許容)	0 (光許容)	1 (熱許容)

図 27A. S4 開環反応

環状反応の立体選択性を説明するには、分子軌道の対称性を基にした説明がより適しているが、フロンティア軌道法を用いて説明することも可能である。まず分子を C2-C3-C4-C5 と C6-C7 の 2 つに分けて、前者の HOMO と後者の LUMO を考える。そして C5 と C6 の境

界で同位相となるように軌道の位相を揃える。σ結合するように軌道が回転することを考えると、逆旋でのみ反応が起こるとして説明ができる。

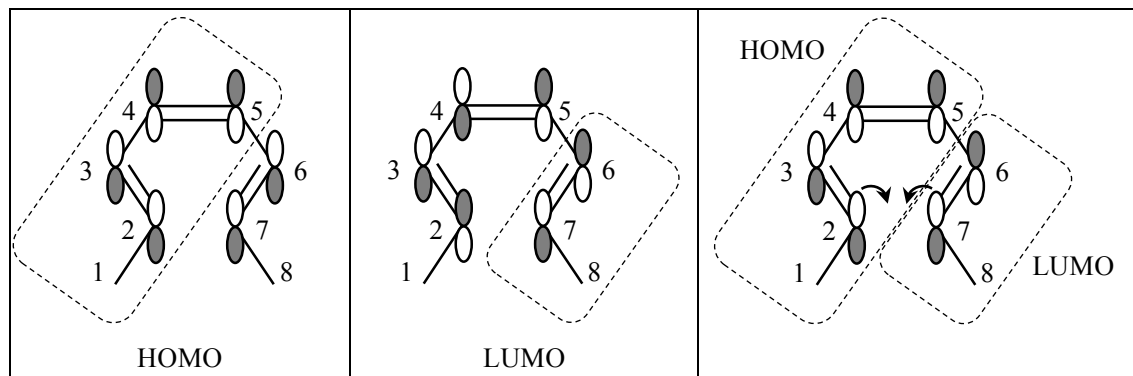


図 27A.S5 トリエンの基底状態におけるフロンティア軌道相互作用

このように、環状反応では反応物が1つしかないにも関わらず HOMO・LUMO 間の作用を考えなくてはならず、不自然な説明となってしまふ。また対称性を基にした説明と違い、反応に関わる全ての軌道を考慮していないことにも問題があると考えられている。

また、HOMO の軌道が重なる方向へ軌道が回転するという解釈でも Woodward-Hoffmann 則と一致した説明が可能であるが、この場合 HOMO を選択する根拠が不十分であることから、この説明も適切とはいえない。