

● ペリ環状反応というものがよくわからなかった。

→ 次の特徴を持つもので、熱反応として進行する場合もあれば、光反応として進行する場合もあります。どちらで反応を行うかにより、生成物の立体化学が逆のものができたりします。

- 1) π 共役系が関与する反応です。
- 2) その π 共役系を通して、環状に電子雲がつながるような遷移状態を経由します。
- 3) 協奏的な反応であり、中間体を経由しません。出発物から生成物の間には、遷移状態の山がひとつしかない一段階の反応だということです。
- 4) 一般に新しい結合の生成や結合の解列が生じますが、これは π 結合だけではなく、 σ 結合を含みます。

今日の授業では、代表的なペリ環状反応として3種類を紹介しました。

- 1) 開環反応と閉環反応（正反応と逆反応の関係なので、これで合わせてひとつの反応と捉えてください）。これは、環状電子反応ということもあります。ブタジエンやヘキサトリエンが両末端炭素の位置で環を形成したり、その逆の反応です。下の「逆旋」「同旋」についての質問も、この反応についてです。
- 2) シグマトロピー。板書したコープ転位の反応がその代表的なものです。詳細の反応機構は、まだしていないと思います。
- 3) 環化付加反応。ディールスアルダー反応もこの反応のひとつです。環状の遷移状態を形成する際に関与する p 軌道の数 $4n+2$ なら熱許容、 $4n$ なら光許容で進行します。（許容は、その条件で起きるという意味です。）なので、ディールスアルダー反応のように、 $4\pi + 2\pi$ で付加が起きるパターンは熱許容です。また、板書したような、 $4\pi + 2\pi$ で付加が起こるパターン（で、かつ中間体を経由しないもの）は光許容です。

● ペリ環状反応の ① フォトクロミズム、② シグマトロピー の2つ目は何ですか。

→ シグマトロピーについては、上の質問の答えを見てください。①のフォトクロミズムは、光を当てると色が変わる現象を指しています。ペリ環状反応のひとつという意味ではありません。

● 逆旋、同旋について、きちんと理解できなかった。

● 逆旋などの際の π 軌道のかさなりにより、どちらがおこるのがまだわかりません。

→ ペリ環状反応のひとつ、閉環反応および開環反応において、末端の二重結合の幾何配置（シスカトランスか）が、環状の幾何配置にどうかかわるかを知るために必要な考え方です。

まず環が開いた方の構造（閉環反応なら出発物、開環反応なら生成物）をチェックしてください。共役 π 系があるはずで、その炭素原子の数を数えます。炭素数が4（ブタジエン）なら、 π 分子軌道は4つありますし、炭素数が6なら、 π 分子軌道は6つありますね。

さて、いま、環を閉じるときに σ 結合に変化していく具体的な軌道として、 π 共役系の両端の炭素の p 軌道に着目することにします。この開環または閉環反応が、熱反応なら HOMO の、光反応なら LUMO の分子軌道が具体的に σ 結合に変化していく軌道です。光励起された分子では、基底状態の電子配置で LUMO に電子が一つ入っているので、これが実質の一番上の占有軌道になるからです。炭素数が $2n$ 個なら、下から n 番目の軌道が HOMO、 $n+1$ 番目の軌道が LUMO となっているはずで、一番下の π 分子軌道は、鎖の伸びた方向を横切るような節はありませんので、両端の p 軌道は位相が同じ（一方について上が白で下が黒なら、もう一方も同じように上が白で下が黒）はずで、 π 分子軌道のエネルギー順に一つ上にいくごとに、節が一つ加えられるので、偶数番目の軌道では両端の位相が逆、奇数番目の軌道では両端の位相がそろっている関係になっているはずで、

ここで、軌道係数の厳密な議論はすっとばして、両端の炭素の p 軌道に電子が1つずつ入っていると仮定します。これが隣の（内側の）炭素の p 軌道に入っている電子との間で共有結合を作っていけば、これが末端部分の二重結合でした。では、この両端の炭素の p 軌道には入っている電子1つずつを寄せ合って、その両端の炭素の間で共有結合を形成させることを考えてみましょう。結合性の σ 軌道を作るためには、内側に同じ色同士が向いていないといけません。白と黒の組み合わせでは反結合性になります。だから、両端の炭素の p 軌道の位相がそろっている場合は、右図の赤矢印で示すような回転をしてやる必要がでてきます。この動きは、右回り回転と左回り回転なので、「逆旋」です。両端の炭素の p 軌道の位相が逆の場合は、両方とも右回り（または左回り）でそろった回転をしてやる必要がでてきますのでこれが「同旋」ということになります。



● (上の質問の回答と同じ図) の逆旋が起こる熱的な反応は、左の分子が基底状態のときに起こるのですか？
→ HOMO の分子軌道の両端の炭素の p 軌道が図の様な位相であるならば、この反応は熱的に起こります。熱的に起こるというのは、基底状態の電子配置のままで分子が反応するという意味です。同じ分子について、光励起してやると、LUMO に電子が一つ入ることになりますから、 σ 軌道の形成については LUMO で考慮することになります。軌道が一つ上に上がると間の節が一つ増えますから、この分子では LUMO の両端の炭素状の p 軌道の位相は逆になっているはずです。すなわち、熱的には逆旋で起きる藩王が、光励起すると同旋でおこるようになります。

● 同旋か逆旋かをみるときは、その分子の位相を知る必要があるということでしょうか。
→ π 分子軌道の位相を知ることが必要になります。でも、具体的に必要な情報は、熱反応ならば HOMO、光反応ならば LUMO について、両端の炭素状の p 軌道の位相が同じかどうかだけです。つまり、着目する軌道が下から数えて何番目の軌道であるか (間にいくつ節が挟まっているか) さえわかれば大丈夫です。

● $(4n + 2)\pi = 6\pi$ とかが、どこからでてきた何のことなのかわからない。
→ ペリ環状反応において、環状の遷移状態に関与する p 軌道 (炭素原子) の数です。その数が 2、6、10、14 … の場合は $4n+2$ の n を 0、1、2、3 … とした数ですよ。4、8、12、16 … は、 $4n$ で表される数です。

● 6π だから光では同旋、とかの規則性について、なんで光か熱か、同旋か判断できるのかわからない。
→ 前ページ下半分の質問の答えのところを読んでみてください。
結局は、熱反応なら HOMO、光反応なら LUMO の両端炭素上の p 軌道の位相を問題にしているだけです。炭素数が $4n$ であるような π 共役系だと、HOMO は下から $2n$ 番目 (偶数番目) になるし、炭素数が $4n+2$ であるような π 共役系だと、HOMO は下から $2n+1$ 番目 (奇数番目) になりますよね。あとは、下から数えていくときに、節の数が一つずつ増えるということを出し出していればお分かりいただけるかと思います。

● メチレンとカルベンって同じものですか。
→ 狭義では同じものです。広義では、メチレンとカルベンの関係は、メタンとアルカンと同じです。一般的には後者の使い方が多いと思います。

● 光反応が熱反応で代用できないのは分かったが、熱反応が光で代用できないのはなぜですか。
→ 光反応が進行するためには、励起状態が生じなければなりませんが、単純なアルカンをはじめ、見た目に特に色がついていないような分子では、可視光を吸収しない (可視光では励起できない) ですね。また紫外光のように高エネルギーの光子を吸収させてしまうことにより、望まない分解などが起きてしまうこともあります。というわけで、熱的に起きる反応をすべて光反応で置き換えることはできません。

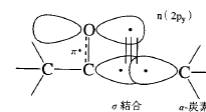
シグマトロピーのうち、開環反応、閉環反応では、熱で反応させるのと光で反応させるのとでは生成物の構造が異なることも見たと思います。相補的であり、片方だけではダメということです。

● 開環・閉環反応の矢印のところに書き込まれている「UV」「vis」の意味を忘れました。
→ UV は紫外光、vis は可視光 visible light です。紫外可視分光光度計 (吸収測定装置) などでも出てきた略語だと思います。

● 光異性化がなぜおこるのがよくわからなかった。
→ そういえば、その観点からの説明をしなかったですね。基底状態の二重結合が、単結合とは異なって自由回転できない理由はよろしかったですね？ π 結合というのが、p 軌道の側方からの重なりなので、同じ方向を向いている必要があるからでした。いま、この二重結合の部分で光吸収が起きると、その位置の π 軌道の電子が、反結合性の π^* 軌道に遷移します。すなわち、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移であり、その結果生じるのが $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態です。その場合の結合次数を求めてみましょう。結合性の π 軌道に電子が 1 つ入り、反結合性の π^* 軌道に電子が 1 つ入っています。つまり σ 結合を除いてしまえば結合次数はゼロです。なので、 π 結合が無い状態として考えてよく、 σ 結合の周りを単結合の時と同じように自由回転できるようになります。あえて言えば立体的には重なり配座をとらなくてよい分、励起状態では 90 度ねじれた構造の方が安定です。

● なぜ α 開裂が生じやすいのかの話。

→ カルボニルの励起状態 ($n-\pi^*$) については、授業中にも話したと思いますが、この酸素上のラジカル電子が、右図のような相互作用により α 炭素との間の結合 (α 結合) を均一結合開裂させるのを助けるようです。



● 混成軌道と酸性度の関係

→ 有機化学 (たぶん 2 年) で、アセチレンの sp 混成軌道で結合した水素 (末端アセチレンの三重結合炭素上の水素) は、酸性度が高いので塩基で容易に引き抜けることを学んだと思います。典型的な pK_a 値として示しておく、アセチレン 25、エテン 44、エタン 50 といったところでしょうか。

授業では、より電気陰性度が高い=原子軌道がより安定である例として出しました。炭素原子などで、 $2s$ 軌道の方が、 $2p$ 軌道よりもエネルギーが低かったですよね。つまり、 s 軌道の方が電気陰性度が高いので、 s 性の大きい混成軌道の方が電子を強くひきつけますよ、という意味です。これは、電気陰性度の高い酸素に結合した水素の酸性度 (アルコールでは pK_a が 15 前後) が上がっているのと同じ理屈です。

● 探し方が悪かったのか、ブルースの有機化学の教科書に Beckmann 転位が見つからなかった。

→ あれ? 本当ですね。載っていなかったのか。じゃ有機化学の授業では学習していなかったということですか。ともあれ、反応機構は今日の授業で説明したところですけど理解できましたか?

● テストにどの反応が出ますか?

→ こういう質問は難しいですが、一般論として答えておきます。授業でやった範囲、板書等で説明した反応です。