不飽和化合物の反応性と選択性（π電子）

HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital, 最高被占軌道）と
LUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低空軌道）

HOMO：結合性軌道であり、電子が入っている軌道の中で
一番高いエネルギー状態の軌道。

LUMO：反結合性軌道であり、電子が入っていない軌道の中で
一番低いエネルギー状態の軌道。

2種類の化合物が反応して、新たな1種類の化合物が生成する時、分子軌道の位相の違いが大きく影響している。

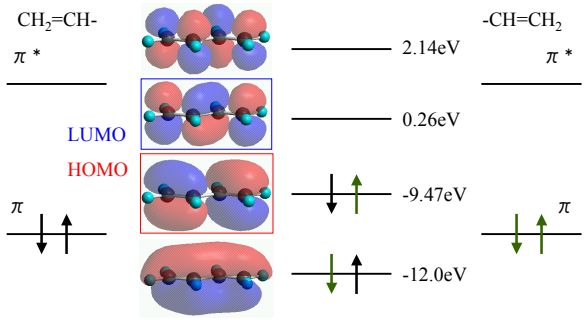
↓

HOMOとLUMOの軌道が同位相になるように反応する。

単純に考えて、電子を与える化合物のHOMOと
電子をもらう化合物のLUMOの位相が合うと反応が進む。

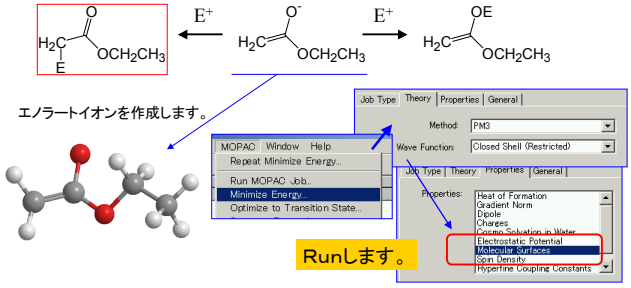
CH_2=CH-CH=CH_2のπ電子のエネルギー順位

π電子は2重結合に存在しているので、今は左側で2個、
右側で2個の電子だけを考える。（PM3法を用いた。）

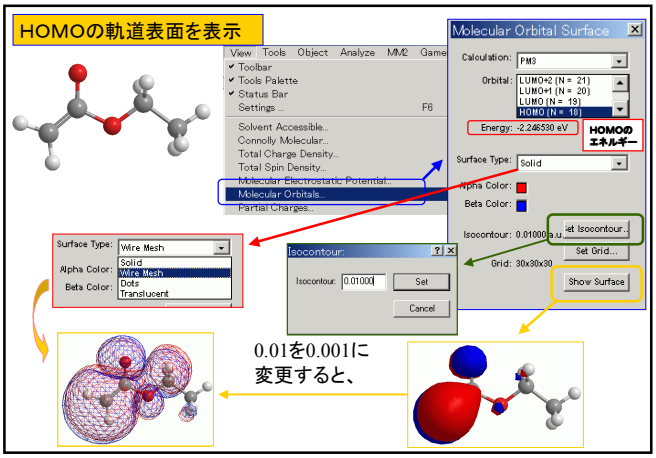


例1：エノラートイオンの反応選択性

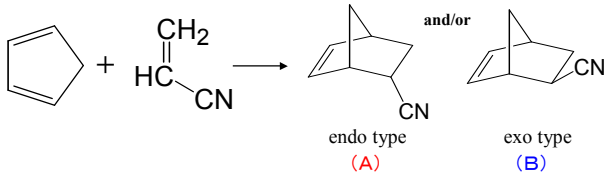
エノラートイオンとカチオンの反応は2種類の選択性が考えられますが、実際には左側の化合物を与えます。エノラートイオンが電子を供給するので、HOMOを表示して反応の選択性を考えてみましょう。



HOMOの軌道表面を表示



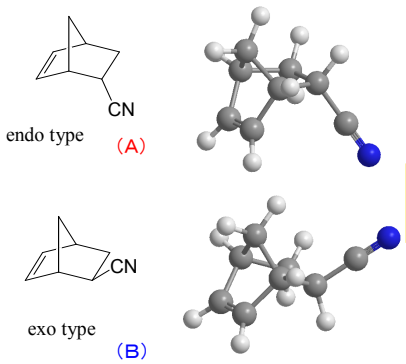
例2：以下のシクロペンタジエンとアクリロニトリルとのDiels-Alder反応では、エキソ型化合物（B）の方がエンド型化合物（A）より熱力学的に安定であるにもかかわらず、（A）のエンド型化合物の方が優先的により多く生成する。このことをHOMOとLUMOの位相の重なりから説明してみましょう。



まず、（A）と（B）の化合物をChem3Dで作成し、生成熱（Heat of Formation）を計算して（B）の方がエネルギー的に（A）より安定であるかどうか、確認しましょう。計算はPM3を使います。

Heat of Formation（生成熱）からの比較

答え



59.5 kcal/mol

こっちが熱力学的に安定！だからこっちが生成する？

58.9 kcal/mol