

第7回 反応性 1¹

フロンティア軌道理論と光反応・付加反応を中心に

目次

光解離反応	1
光異性化反応	4
付加反応の遷移状態とフロンティア軌道理論	6
付加反応の反応中間体としてのカルボカチオン	11
塩化水素との付加反応における全体の反応経路	12
C=C 結合の付加反応における転位反応	14
π 共役系の化合物と塩化水素との付加反応	16
Appendix	18
演習問題	19

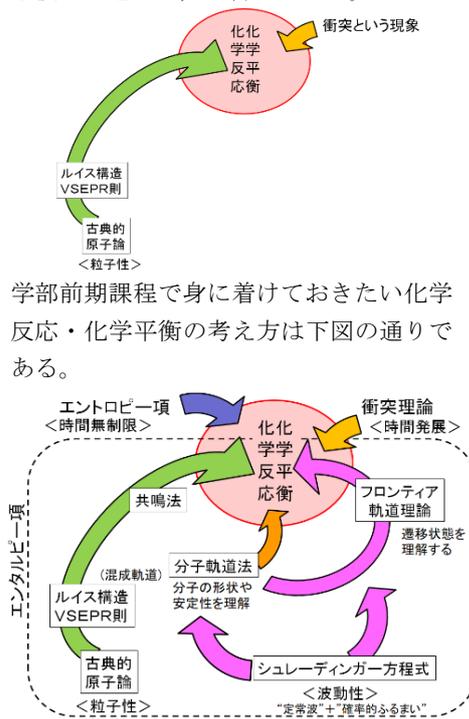
今回のチェックリスト

- 解離反応には熱解離反応（または熱分解）と光解離反応（または光分解）がある。反応速度測定により反応機構の違いがわかる。
- 異性化反応は、加熱によっても照射によっても進行する。加熱の場合、活性化障壁を超えて分子が可逆的に変化し、化学平衡に達する。照射している間は、分子は励起状態と基底状態を行き来して、光定常状態に達する。
- 付加反応では、2 個の中性分子が衝突する際、エネルギー準位が近い電子供与性の反応物の最高被占軌道 (HOMO) と電子受容性の反応物の最低空軌道 (LUMO) の間で、最大の重ね合い領域をもつ位置と方向に安定な遷移状態をつくることで、反応が速く進行する（フロンティア軌道理論とよぶ）。
- C=C 結合の付加反応では、C 原子が新たに単結合をつくることで、もう一方の C 原子が電子欠乏状態となる（カルボカチオンとよぶ）。これは分光学的にも存在が同定されており、反応中間体である。カルボカチオンは H 原子以外の置換基が多く結合するほど安定である。
- 反応中間体が安定で、遷移状態も安定であるほど、付加反応は速く進行する。複数の生成物が生じる反応では、高温で長時間反応させると、生成物が安定な順に生成量が決まる（熱力学的支配とよぶ）。低温で短時間反応させると、反応中間体および遷移状態が安定な順に生成量が決まる（速度論的支配とよぶ）。
- カルボカチオンが反応中間体で生じる反応では、カルボカチオンに隣接した C 原子に結合した H 原子や置換基がカルボカチオンと新たに結合することで新たな安定な反応中間体を生じる結果、複数の生成物が生じる（転位反応とよぶ）。

光解離反応

第6回において、近紫外線から可視光線の波長領域の光を化合物が吸収

¹ 今回は、化学反応における電子のふるまいを学ぶ基本の回である。高校までの化学では、化学反応は、分子どうしが衝突し、古典的原子論に則った化学結合の組み換えが起こる、と習っていた。



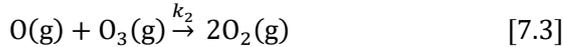
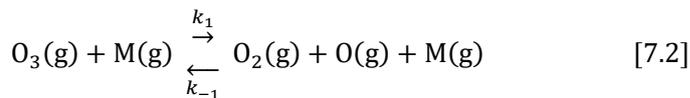
すると、吸収された光エネルギーで励起された分子は、無放射遷移、蛍光、項間交差（とその後の無放射遷移もしくはりん光と無放射遷移）のいずれかを経て基底状態に戻ることを説明した。これらは、励起状態でも基底状態でも原子核の位置がほぼ変わらない光化学反応である。一方で、それ自身のみ、または他の分子が共存する中で、光エネルギーによって原子核の位置が変化し化学結合が変化する光化学反応も重要である。光励起によりエネルギーの低い軌道からエネルギーの高い軌道に電子が移ることで、共有結合が不安定になり、原子核どうしの反発が顕著になることがポイントとなる。第2回で説明した分子衝突や熱エネルギーによって引き起こされる化学反応とこの光反応との本質的な違いは、光励起された分子は、基底状態の分子とは異なる、高いエネルギーの別の反応経路を経て反応物から生成物に変換されることである。

様々な分子は加熱によって分解する（熱分解とよぶ）。これは、高温に熱せられると系内での分子の並進のエネルギーが高くなるだけでなく、分子運動そのものが励起され、電子遷移することなく基底状態のまま、分子の振動準位が $v = \infty$ にまで押し上げられて、結合が解離する（原子核間距離 R が ∞ になるまで、原子核が等エネルギーで運動できる状態になる）²。光励起においても、励起状態での分子の振動準位が $v = \infty$ になるまで分子が光エネルギー（紫外線の波長領域）を吸収すると、励起状態で結合が解離する（光解離反応もしくは光分解とよぶ）。例えばオゾン (O_3) 分子は、加熱と紫外線照射のいずれでも分解し、酸素分子 (O_2) を生成する（反応式[7.1]）。



しかし、反応速度や分光の測定データによって、それぞれの反応過程は大きく異なることがわかっている。

熱分解では、素反応[7.2][7.3]が反応機構として提案されている。これは、実験データから算出された反応速度定数 k_{obs} の温度依存性を説明するためのものである。



M は第3体とよばれ、共存している分子 (O_2 や O_3 、空気中の N_2 や CO_2) や容器壁など何であってもよい（第2回講義 P.9 のリンデマン機構を参照すること）。原子状酸素 (O) の濃度 $[O]$ の時間変化は

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3] \quad (7.4)$$

である。ここで、反応中間体である原子状酸素 $O(g)$ の濃度が極めて小さく、濃度変化がない ($\frac{d[O]}{dt} = 0$) ものと近似する（定常状態近似とよぶ）。

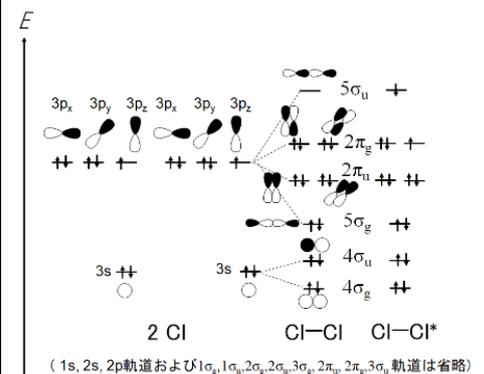
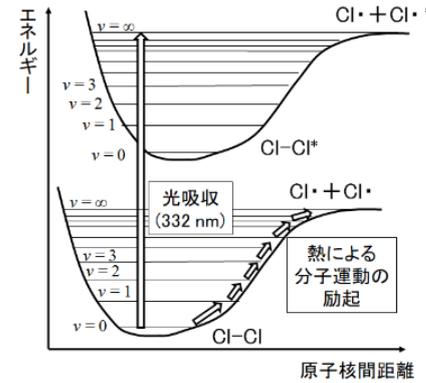
すると、式(7.4)から

$$k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3] = 0 \quad (7.5)$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3][M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]} \quad (7.6)$$

となるので、オゾン濃度 $[O_3]$ の経時的な濃度変化は、

$^2Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$ は、紫外線照射および加熱のいずれでも進行する。加熱では、電子遷移なく熱によって分子運動（並進、振動、回転の各自由度にエネルギーが等しく分配される）が励起される過程だが、紫外線照射では、 $2\pi_g$ 軌道の1個の電子が $5\sigma_u$ 軌道に移り、そのまま原子が解離する。Matsumi et al., *J. Chem. Phys.*, 97, 1065 (1992)



$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3][\text{M}] + k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] - k_2[\text{O}][\text{O}_3] \\ &= -\frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]} \end{aligned} \quad (7.7)$$

となる。反応速度の実験データからは、

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_{obs}[\text{O}_3][\text{M}] \quad (7.8)$$

であり (M には O_3 自身もその他の分子も含まれることに注意), 反応[7.1] は 2 次の反応であることが知られている。式(7.7)と式(7.8)を見比べると、

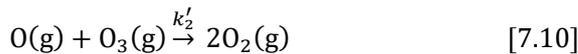
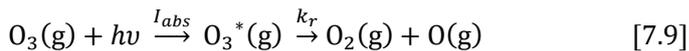
$$k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] \ll k_2[\text{O}_3] \Leftrightarrow k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] \ll k_2[\text{O}][\text{O}_3]$$

つまり、素反応[7.2]の逆反応よりも素反応[7.3]が速く進行すると考えることで³、

$$k_{obs} = -2k_1$$

として説明できる。素反応[7.2]の逆反応よりも素反応[7.3]が速く進行することは、反応中間体の酸素原子 $\text{O}(\text{g})$ の濃度が小さいとする定常状態近似の裏付けにもなっており、この反応機構が妥当であることがわかる。

オゾンは、紫外線 (200 nm ~ 320 nm) の照射で光分解することも知られている⁴。



素反応[7.9]の反応速度定数を k_r とおこう。励起されたオゾン分子 O_3^* は確率的に、 O_2 と O に解離するか (反応速度定数 k_r)、無放射遷移 (反応速度定数 k_d) して放熱するか蛍光を発するか (反応速度定数 k_f)、項間交差をするか (反応速度定数 k_{isc}) のいずれかの過程を経る。反応の量子収率 Φ_r を

$$\frac{[\text{化学反応する励起分子の数}]}{[\text{吸収された光子の数}]}$$

と定義すると、

$$\begin{aligned} \Phi_r &= \frac{k_r[\text{O}_3^*]}{k_d[\text{O}_3^*] + k_f[\text{O}_3^*] + k_{isc}[\text{O}_3^*] + k_r[\text{O}_3^*]} \\ &= \frac{k_r}{k_d + k_f + k_{isc} + k_r} \end{aligned} \quad (7.11)$$

である。よって、素反応[7.9]の反応速度 v は、単位体積あたりに含まれる O_3 が単位時間あたりに吸収する光子の数を I_{abs} とおくと、

$$v = k_r[\text{O}_3^*] = I_{abs}\Phi_r \quad (7.12)$$

とかくことができ、 $\epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l$ が十分に小さい場合 (I_{ini} は照射光の強度、 ϵ はモル吸光係数、 l は測定セルの光路長) は第 6 回での導出より $I_{abs} = I_{ini} \epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l$ となるから、

$$v = \Phi_r I_{ini} \epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l \quad (7.13)$$

となる。つまり、この素反応[7.9]は 1 次の反応とみなすことができる。熱分解とは反応機構が異なる所以である。

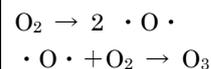
一方、素反応[7.10]は[7.3]と類似している。オゾン分子から光解離した酸素原子は $\text{O}(^1\text{D})$ とよばれ、原子軌道と電子配置は図 7-1 の通りである。

³ 式の見立ては次の通り。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -\frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]} \\ &\sim -\frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_2[\text{O}_3]} \\ &= -2k_1[\text{O}_3][\text{M}] \end{aligned}$$

⁴ 環境科学は、(生体内と同じように) 大気中で反応活性の高い O_2 分子がどのようにやりくりされ、自然環境が変化しているかを解明することを大きな目標の一つにしている。

成層圏では、大気圏から供給される酸素分子が太陽光の紫外線 (< 240 nm) を吸収して、原子へと光解離した後に、この原子が別の酸素分子と反応する結果、オゾン分子が生成している。



つまり、成層圏では式[7.1]のように、光解離してもオゾンの濃度は維持されている (オゾン層とよぶ)。しかし、年々オゾン濃度は減少しており、南極上空では 8 月 ~ 10 月にオゾン層が消失して穴があいたようにみえる現象 (オゾンホールとよぶ) が観測されるようになった。

村田滋「光化学」東京化学同人、p.112

フントの規則から考えれば、 $O(^3P)$ より不安定な原子であることがわかる。実際、 $O(^1D)$ は H_2O と反応してOHラジカルを生成するが、 $O(^3P)$ は H_2O と反応しない、という反応性の違いが報告されている。

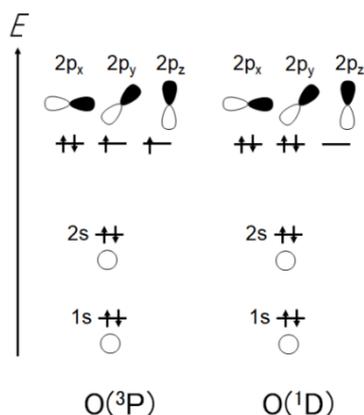


図 7-1 酸素原子の電子配置

光異性化反応

二重結合をもつ有機化合物には幾何異性体が存在することがある（第5回 P.21）。単結合は常温程度の比較的小さな熱エネルギー（数 $kcal mol^{-1}$ ）で分子内回転できる一方で、二重結合の分子内回転には大きなエネルギー（およそ $200 kcal mol^{-1}$ ）が必要で、これは常温の熱エネルギーでは達しないことがその理由である。例えば2-ブテンでは、*cis*体と*trans*体の幾何異性体⁵が知られている。2-ブテンは、加熱すると分子内回転が起ることで、可逆的に*cis*体から*trans*体への変化が起こる（*cis-trans*異性化反応とよぶ）。熱エネルギーで分子の振動運動が励起され、軌道の重なり領域が σ 軌道より小さくエネルギー準位の高い π 軌道は、原子核間距離が広がることでより重なり領域が小さくなるため、 π 電子が分子全体の安定化に寄与しなくなる。その結果、 π 結合性が減少し、分子内回転が可能になる（図7-2）。

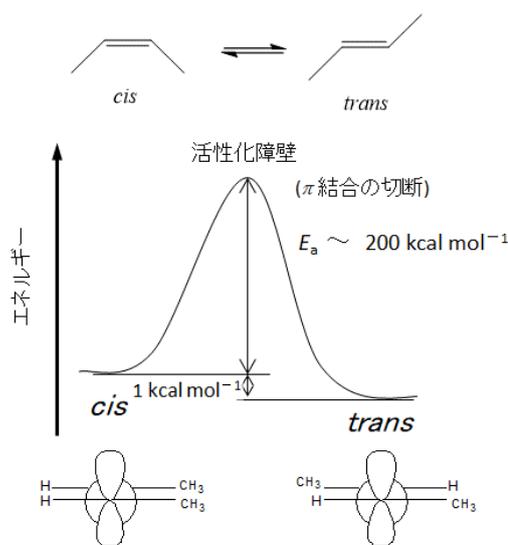


図 7-2 2-ブテンの *cis-trans* 異性化。

このとき、*cis*体よりも*trans*体の方がわずかに安定（ $1 kcal mol^{-1}$ ）であるのは、*cis*体はメチル基（ $-CH_3$ ）が二重結合に対して同じ側に結合して

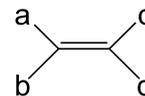
⁵ 二重結合の原子に隣接する原子もしくは原子団（非共有電子対のみであってもよい）による幾何異性体には以下のように名前を付ける。

①Cahn-Ingold-Prelogの順位則に則って優先順位をつける。

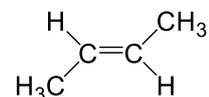
優先則1：二重結合の原子に隣接する原子が4個とも異なる場合、順位の優先は原子番号によって決まり、より原子番号の大きな原子が優先される。もし2個の原子が同一元素の同位体である場合には、質量数が大きい同位体が優先される。優先則2：順位則1で決まらない場合、つまり、二重結合の原子に隣接する原子が同じ場合、これら第一隣接原子にそれぞれ隣接する第二の原子を比較する。

優先則3：二重結合の原子が他に二重結合や三重結合をもつ場合は、隣接原子を二重もしくは三重に考慮する。

②下図において、a, bを比べてaが上位、c, dを比べてcが上位とする場合、上位のaとcが二重結合の同じ側にあるものを*Z*、反対側にあるものを*E*として丸括弧をつけてハイフンで化合物名につなげる（aとc、bとdがそれぞれ同じ原子または原子団である場合、上位のaとcが二重結合の同じ側にあるものを*cis*、反対側にあるものを*trans*としてハイフンで化合物名につなげる）。



③分子の中に二重結合が複数個ある場合、*Z*または*E*の前に二重結合の位置番号を書き、全体を丸括弧に入れてハイフンで化合物名につなげる。



(*E*)-2-ブテン
trans-2-ブテン

いるので、空間的にメチル基どうしが込み合う方が互いに反発して分子全体が不安定になるためである。これは、加熱してその温度を維持して化学平衡に達する（第 1 回）と、その時の *cis* 体の割合は *trans* 体よりも小さくなることを意味する。

cis-trans 異性化は光励起でも誘起される。この反応機構は、熱による *cis-trans* 異性化とは異なる。結合性軌道もしくは非結合性軌道を占める π 電子は、光励起によって、反結合性軌道（ $2p_z$ 軌道どうしが逆位相で重ね合うことで節ができた定常波）に押し上げられる。すると、励起状態にある分子は、平面角として 90° になった構造が最も安定なのである。これは、 π 結合が分子全体の安定化に寄与しなくなったことで、二重結合の周りの官能基がねじれの位置にあると立体反発がもっとも小さくなるためである。無放射遷移をへて基底状態に戻ると、基底状態では平面角が 90° である構造はもっとも不安定であるので、安定な平面構造である *cis* 体もしくは *trans* 体へ放熱しながら変化する。基底状態で平面角が 90° から 0° へ変化する過程は確率的であり、二重結合の周りの官能基の制限がなければ、*cis* 体と *trans* 体の生成確率はほぼ 50% である。よって、光照射を続けていると、*cis* 体と *trans* 体がある一定の割合になって変化しなくなるようになる。これは光定常状態とよばれ、化学平衡とは区別される。図 7-3 にはスチルベン⁶の光定常状態を表した。

⁶ スチルベンの合成経路は Appendix 7.A。

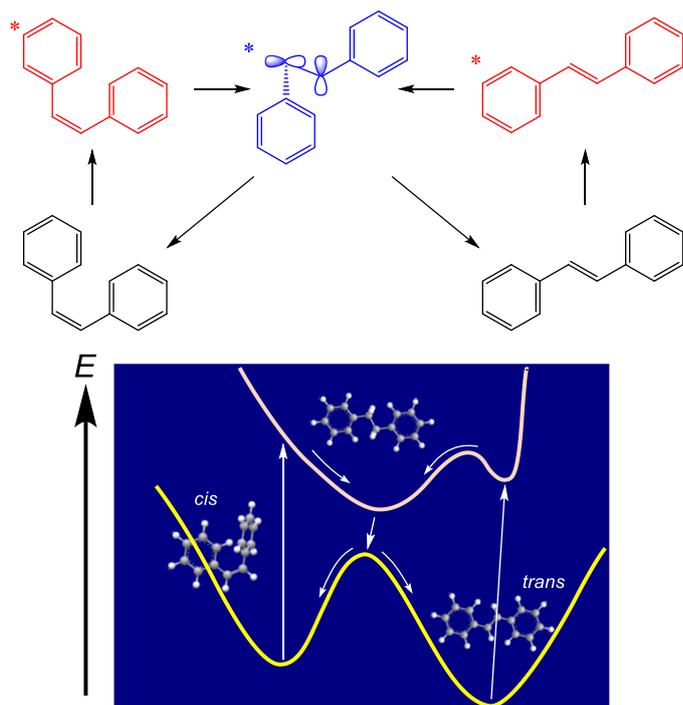


図 7-3 スチルベンの *cis-trans* 光異性化反応と光定常状態。
 (*が付いた構造式は光励起状態を表す)

スチルベンの *cis* 体はフェニル基 ($-C_6H_5$) の C-H 結合どうしで立体反発するため、フェニル基は共平面から若干ずれているが、それでもエネルギーで比較すれば *trans* 体よりも *cis* 体は高く、*cis* 体は *trans* 体よりも不安定な構造である。なお、*trans* 体は弱い蛍光を発するが、*cis* 体は発しない。この *cis-trans* 光異性化反応は、光解離反応と同じく、1 次の反応で考えることができ、その反応速度は、反応の量子収率と吸収する光子の数に依存する。したがって、*trans* 体のモル吸光係数が *cis* 体のその 10 倍ほど大きい 313 nm の紫外線を照射して光定常状態とすると、*cis* 体

は 80%~90%を占めるようになる。

可視光線の波長領域を吸収して呈色する化合物は、光異性化反応によって、色を変化させる⁷。例えばアゾベンゼン (図 7-4)⁸は、420 nm の光で非結合性軌道から反結合性軌道への電子遷移 ($n-\pi^*$ 遷移とよぶ) が起こるため、溶液は (補色として) 黄橙色を呈する。さらによく調べると、エタノール溶液では *trans* 体は 314 nm でモル吸光係数が 23000, 420 nm で 500, *cis* 体は 281 nm で 5250, 420 nm で 1550 というように、吸収スペクトルが異なる。よって、*trans*-アゾベンゼンの溶液に紫外線を照射すると、光定常状態に達した溶液は、*cis* 体の割合が高くなり、黄橙色が濃くなる。

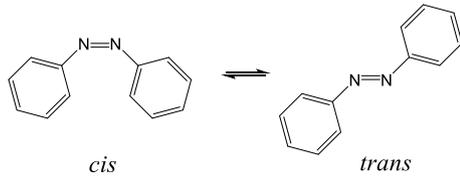


図 7-4 アゾベンゼンの *cis-trans* 光異性化反応

外部からの刺激で劇的に色が可逆的に変化する現象はクロミズムとよばれ、中でも、光を刺激とするものはフォトクロミズムといわれる。スピロピラン⁹がその代表例である (図 7-5)。紫外線をスピロピランに照射すると、C-O 結合の光解離反応を起点として、 π 共役が変化して、異性体であるメロシアニンが生成する。メロシアニンの π 共役はスピロピランのそれよりも広く分子全体にわたる。その結果、スピロピランの吸収最大波長は近紫外線の波長領域にあるが¹⁰、メロシアニンのそれは可視光線の波長領域にあり、無色のスピロピラン溶液に紫外線を照射している間、溶液は紫色を呈する。また、メロシアニンは常温の熱エネルギーで活性化エネルギーを超えてスピロピランに戻る。よって、紫外線照射を止めると、溶液は無色に戻る。数十回はこの色の変化を繰り返すことができるため、スピロピランのフォトクロミズムを示す化学変化は可逆であることがわかる。

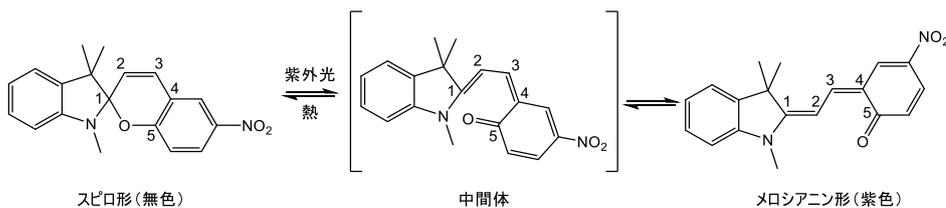


図 7-5 スピロピランの光異性化反応

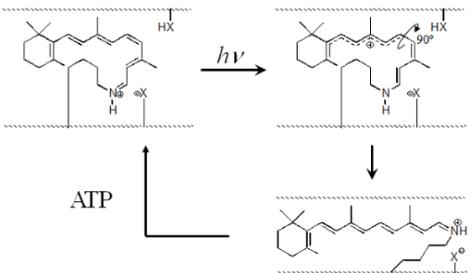
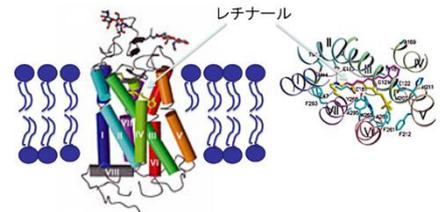
付加反応の遷移状態とフロンティア軌道理論

これまで、二重結合をもつ有機化合物の反応の特徴は π 電子に起因することを説明してきた。 π 電子が占めている π 軌道は、分子内の σ 軌道と直交していること、エネルギー準位が高い (HOMO となる¹¹) ことがその理由である。これは、分子どうしが衝突した際の遷移状態にも当てはまる。

例として、C=C 結合をもつ有機化合物へのハロゲン化水素の付加反応を取り上げる。反応速度測定実験 (第 2 回) により、この反応は 2 次反応であることがわかって、2,3-ジメチル-2-ブテン(1)は塩化水素と反応して、2-クロロ-2,3-ジメチルブタン(2)を生成する (図 7-6)。

⁷ ヒトの眼球では、*cis-trans* 光異性化反応が重要なはたらきをもたらす。

視細胞中の生体膜で 11-*cis*-レチナールはタンパク質オプシンと結合している。オプシンが光を吸収すると、*cis* 型の二重結合が回転してレチナールは全 *trans* 配置になる。このプロセスが刺激となって、神経伝達を通して脳に光の検出が伝わり、視覚として感知される。All-*trans*-レチナールはオプシンや関連タンパク質が ATP を消費することで、11-*cis*-レチナールに戻る。

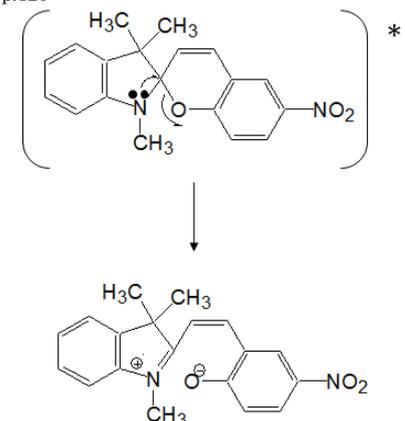


⁸ アゾベンゼンの合成経路は Appendix 7. B.

⁹ スピロピランの合成経路は Appendix 7. C.

¹⁰ スピロ形分子は、構造式の左半分 (ジヒドロインドール部分) と右半分 (2H-クロメン部分) について、中心の炭素原子 (スピロ炭素原子) で π 共役が断絶しているため、紫外線の波長領域でのみ光吸収する。

小川桂一郎, 小島憲道「現代物性化学の基礎」講談社, p.120



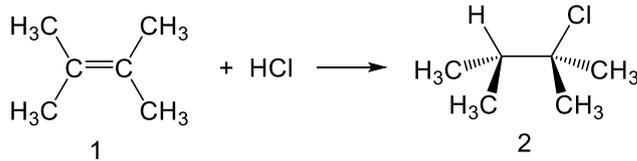
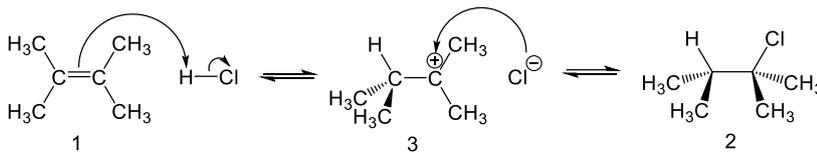


図 7-6 2,3-ジメチル-2-ブテン(1)への塩化水素の付加反応。

この反応機構は図 7-7 の通りで、塩化水素のうち、 $\delta+$ に分極している H 原子 (第 4 回 P.16) に 1 の二重結合の π 電子が新たに結合して、反応中間体 3 と塩化物イオン Cl^- が生成し、電子が不足している C^+ (カルボカチオンとよぶ) に塩化物 Cl^- が結合する。この反応は可逆である。


 図 7-7 1 の塩化水素との付加反応における反応機構¹²

このとき、1 は塩化水素から予め電離した H^+ イオンと反応するのではなく、塩化水素が $\text{C}=\text{C}$ 結合の平行方向から近接してきたときに反応するでもない。塩化水素が $\text{C}=\text{C}$ 結合の垂直方向から近接してくるときのみ 1 は遷移状態を形成し、この付加反応が進行することがポイントである。

遷移状態の構造の安定性から化学反応の進行に説明を与えるのが、フロンティア軌道理論とよばれる理論モデルである。1 (ここでは分子 A とする) と塩化水素 (ここでは分子 B とする) が衝突すると、分子軌道どうしが隣接し合い、定常波どうしが重ね合った状態が遷移状態に相応する。したがって、遷移状態でのシュレーディンガー方程式(7.14)を出発点として、この衝突時の遷移状態 P の分子軌道 ψ_P とそのエネルギー E を考えよう。

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{原子核の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子-原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) \\ + \left(\begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{原子核間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) \end{array} \right\} \psi_P = E \psi_P \quad (7.14)$$

ここで、分子 A, B どうしは十分に隣接しているものとして、近似 1: 陽子の質量は電子のそれの 1840 倍大きいので、陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する (ボルン-オッペンハイマー近似)。

近似 2: 遷移状態の電子は分子 A, B にわたって存在 (運動) しているため、遷移状態の分子軌道の波動関数 ψ_P は、各分子の分子軌道の波動関数 ψ_A, ψ_B のある割合 (定数 C_A, C_B を乗じる) をつなげたもの (線形結合) に等しい。

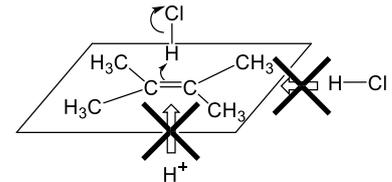
と近似する¹³。 \hat{H} を分子 A, B の電子の運動エネルギー、電子と原子核との引力的静電ポテンシャル、電子間および原子核間の静電ポテンシャルの演算子の総和とおくと、式(7.14)は

↑
繰り返して紫外線照射をすると、光異性化反応のほかに、高いエネルギーで遷移状態となった分子でわずかつ光解離反応も進行するため、ある回数以上の紫外線照射の後に、フォトクロミズムを示さなくなる。

中沢, 吉田, 小門, 井上, 工業化学雑誌, 74, 137 (1971)

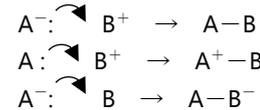
¹¹ HOMO :

最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital)

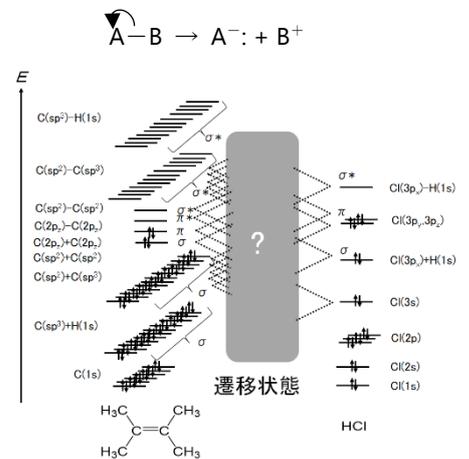


¹² 電子対の移動を巻き矢印「 \curvearrowright 」で示す。(原子の移動方向を表すのではないことに注意する)

結合形成の場合は、原子の間に矢先を書くこと。電荷の過不足の変化に注意する。

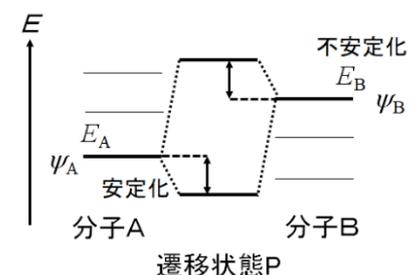


結合切断の場合は、電子対が移動する先の原子まで矢先をのぼすこと。



¹³ 異核二原子分子を考える時 (第 4 回 P.12) と同じ方法を利用している。

井本 稔「分子軌道法を使うために」化学同人



$$\hat{H}(C_A\psi_A + C_B\psi_B) = E(C_A\psi_A + C_B\psi_B) \quad (7.15)$$

とかける。ただし、 ψ_A, ψ_B はそれぞれ、

$$\hat{H}\psi_A = E_A\psi_A, \quad E_A = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau, \quad \int |\psi_A|^2 d\tau = 1 \quad (7.16)$$

$$\hat{H}\psi_B = E_B\psi_B, \quad E_B = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau, \quad \int |\psi_B|^2 d\tau = 1 \quad (7.17)$$

である。そして、

$$E_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau \quad (7.18)$$

とおく (E_{AB} を作用エネルギーとよぶ)。さらに近似3: ψ_A, ψ_B の重なり積分については

$$\int \psi_A^* \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \psi_A d\tau = 0 \quad (7.19)$$

とみなす。これらをもとにして、変分法¹⁴によって、

$$C_A(E_A - E) + C_B(E_{AB} - 0) = 0 \quad (7.20)$$

$$C_A(E_{AB} - 0) + C_B(E_B - E) = 0 \quad (7.21)$$

を導くことができ、 $C_A \neq 0, C_B \neq 0$ であるとしてこの連立方程式を解くと、

$$E = \frac{E_A + E_B \pm \sqrt{(E_A + E_B)^2 - 4(E_A E_B - E_{AB}^2)}}{2} \quad (7.22)$$

となる。ここで、作用エネルギー E_{AB} を見直すにあたり、

近似4: 隣接した分子A,Bが反応する際、それらを構成する一部の原子のみが反応点となる (他の原子からの影響を無視する)。

とみなそう。すると、 c_r および c_s を原子軌道 $\phi_{A,r}, \phi_{B,s}$ の各展開係数とおいて、それら原子軌道の共鳴積分を β_{rs} と表すとすれば、

$$E_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau \\ \sim \int c_r^* \phi_{A,r}^* \hat{H} c_s \phi_{B,s} d\tau \left(= \int c_s^* \phi_{B,s}^* \hat{H} c_r \phi_{A,r} d\tau \right) = c_r c_s \beta_{rs} \quad (7.23)$$

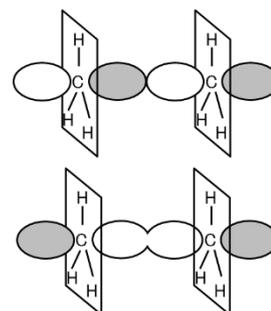
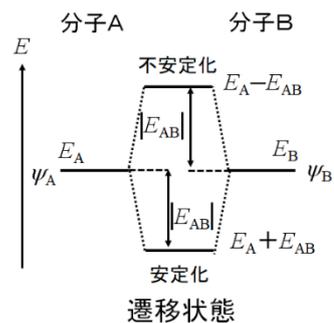
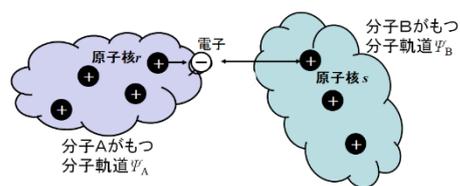
とかける。つまり、作用エネルギー E_{AB} は、分子A,Bで最近接にある原子核に注目したときの原子軌道の共鳴積分と、各分子軌道でのその原子軌道にかかる展開係数の大きさに依存するエネルギーと解釈できる。

$E_A = E_B$ のとき、式(7.22)から

$$E = E_A \pm E_{AB} \quad (7.24)$$

である。これは、もとの分子A, Bの分子軌道よりも安定なものと不安定なものとして遷移状態の分子軌道が組み立てられることを示す。具体的には、メチルラジカル ($\cdot\text{CH}_3$) どうしが反応してエタン (C_2H_6) が生成するときの遷移状態が挙げられる。この場合、2つのラジカルにある炭素原子の $2p_z$ 軌道が最も共鳴積分を大きく接近できるのは、ラジカルが分子面を平行に向き合わせたときであり、これらの分子の空間的な配向で、2個の電子を遷移状態の分子軌道に配置すると、電子のエネルギーが $2|E_{AB}|$ だけ安定化することがわかる。つまり、メチルラジカル ($\cdot\text{CH}_3$) どうしが衝突したとき、このような衝突が活性化エネルギーの小さな反応経路となることが示される。

¹⁴ 変分法は第4回 Appendix 4.Cでも説明してあるので参照すること



$E_A \neq E_B$ では、式(7.22)は

$$E = \frac{1}{2} \left\{ E_A + E_B \pm (E_A - E_B) \sqrt{1 + \frac{4E_{AB}^2}{(E_A - E_B)^2}} \right\} \quad (7.25)$$

となり、 $E_A - E_B \gg E_{AB}$ であるとき¹⁵,

$$E = \frac{1}{2} \left\{ E_A + E_B \pm (E_A - E_B) \left(1 + \frac{4E_{AB}^2}{2(E_A - E_B)^2} \right) \right\}$$

$$= E_A + \frac{E_{AB}^2}{E_A - E_B}, \quad E_B - \frac{E_{AB}^2}{E_A - E_B} \quad (7.26)$$

ただし、 $E_A < E_B < 0, E_{AB} < 0$ である。つまり、遷移状態の分子軌道は、エネルギー準位の低い側の分子軌道からさらに $\Delta E = E_{AB}^2 / |E_A - E_B|$ だけ安定化したものと、エネルギー準位の高い側の分子軌道からさらに ΔE だけ不安定化したものとして組み立てられる。

分子 A, B には多数の分子軌道があるため、それらの組み合わせで全て重ね合わせて遷移状態の分子軌道を考えなければならない(図 7-8)。しかし、分子 A, B ですでに電子が占めている分子軌道どうしの重ね合いで生じる遷移状態の分子軌道に電子を配置すると、そこでの電子のエネルギーは安定化されない(図 7-8(a))¹⁶。つまり、遷移状態の形成には寄与しない。一方で、分子 A と分子 B とで、2 個電子が占めている分子軌道と、空の分子軌道とで重ね合わせて遷移状態を組み立てることを考える。すると、2 個の電子が安定化した軌道を占めるため、 $E_A = E_B$ のときは $2|E_{AB}|$ 、 $E_A \neq E_B$ のときは $2\Delta E$ のエネルギー分が安定化されて遷移状態が成り立つことになる(図 7-8(b))。

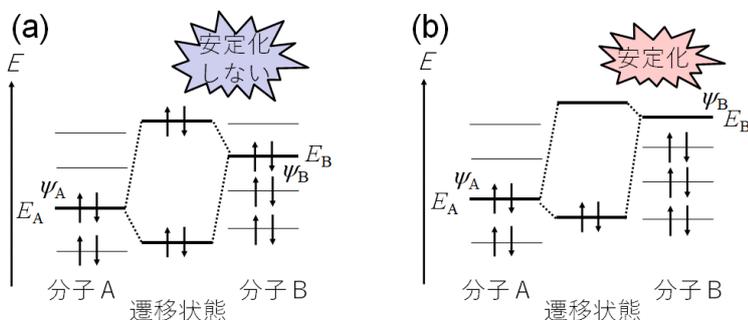


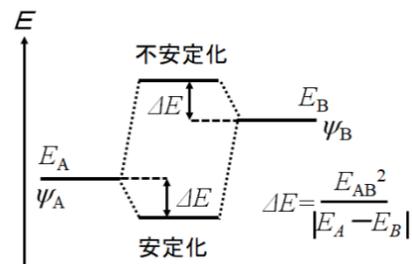
図 7-8 遷移状態の分子軌道。

以上から、電荷をもたない中性の分子どうしの衝突において¹⁷、分子どうしが遷移状態を安定につくるには、遷移状態での全電子において $2|E_{AB}|$ または $2\Delta E = 2E_{AB}^2 / |E_A - E_B|$ を最大化すればよいことになる。つまり、「化学反応の多くは、エネルギー準位が近い電子供与性の反応物の HOMO と電子受容性の反応物の LUMO¹⁸の間で、最大の重ね合い領域をもつ位置と方向に遷移状態をつくることで、進行する。」といえる。この結論を 1 と塩化水素の付加反応の例に適用してみよう。

1 と塩化水素の HOMO と LUMO をそれぞれ図 7-9 に示した¹⁹。

¹⁵ $\sqrt{1+u} \sim 1 + \frac{1}{2}u$ ($\because u \ll 1$ での

テイラー展開)を利用する。



¹⁶ 分子 A, B においてすでに電子が占めている分子軌道どうしの重ね合いで生じる遷移状態の軌道に電子を配置すると、そこでの電子のエネルギーは安定化されないばかりか、わずかに不安定になる(交換反発とよぶ)。

¹⁷ 電荷をもっている化学種であれば、遷移状態となるための全安定化エネルギーに、さらに電荷と永久双極子(または誘起双極子)との静電ポテンシャルが加わる(第4回 P.26)。これらをまとめた全安定化エネルギーは、クロップマン—サレムの式とよばれる。

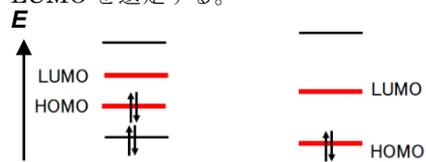
¹⁸ LUMO :

最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

電子 1 個のみが占める分子軌道を一般に SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) とよぶ。SOMO と LUMO, SOMO と HOMO, SOMO と SOMO の組み合わせの遷移状態は、いずれも電子を配置した時に安定化した軌道となる。

¹⁹ フロンティア軌道理論での遷移状態の作図の手順。

① 各分子の分子軌道から HOMO と LUMO を選定する。



② エネルギー差が最も小さい HOMO と LUMO のペアを選び、原子軌道の係数を調べる。



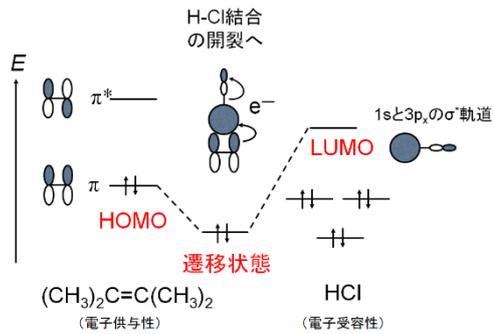


図 7-9 1 と塩化水素とがつくる遷移状態の分子軌道

1 の π 軌道と塩化水素の σ^* 軌道が、フロンティア軌道理論で遷移状態を考えるのに適しているペアである。塩化水素の σ^* 軌道は、水素原子の原子軌道の展開係数が大きい (第 4 回 P.16 の HF を参照)。これと 1 の π 軌道が最大の重ね合い領域をもつ位置と方向は、 $C=C$ の垂直二等分線上で塩化水素が H を π 軌道へ向けた状態である。この重ね合わせで形成される遷移状態の分子軌道に、1 の π 電子のみが占めることで、遷移状態が安定化することになる。つまり、1 の分子面に垂直な方向で塩化水素が衝突すると、安定な遷移状態 (活性化エネルギーが小さい反応経路なので、素早く反応が進行) が形成され、H と π 電子があらたな結合をつくると同時に、 $H-Cl$ の σ 電子は Cl 側へ押しやられることで、 Cl^- が生成する。

フロンティア軌道理論で遷移状態の安定化がわかると、生成物もしくは反応中間体の構造にも説明を与えやすくなる。例えば、1 に臭素 (Br_2) を作用させると、付加反応 (臭素化とよぶ) により 2,3-ジブromo-2,3-ジメチルブタン(4)が生成する。このとき、臭素原子は 1 の分子面の上下から結合することが知られている (図 7-10)。1 と臭素とがつくる遷移状態の分子軌道の組み立てを図 7-11 に示した。

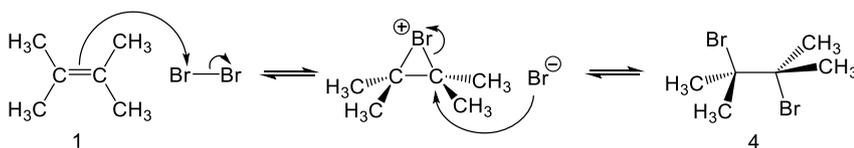


図 7-10 1 の臭素化の反応機構

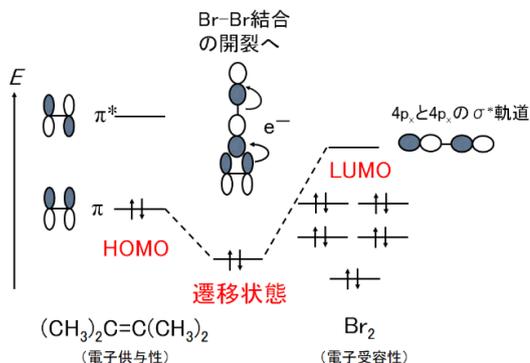
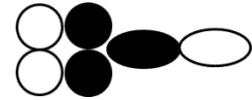


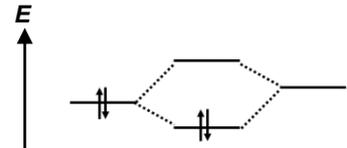
図 7-11 1 と臭素とがつくる遷移状態の分子軌道

1 の臭素化では、1 個の Br と 2 個の C がつくる三員環プロモニウムイオンが反応中間体としてできる²⁰。その前段階の遷移状態を、フロンティア軌道理論で 1 の π 軌道と Br_2 の σ^* 軌道から組み立てることができる。つまり、1 の分子面に垂直な方向で臭素分子が衝突して、一方の Br と π 電子があらたな結合をつくると同時に、 $Br-Br$ の σ 電子はもう一方の Br 側

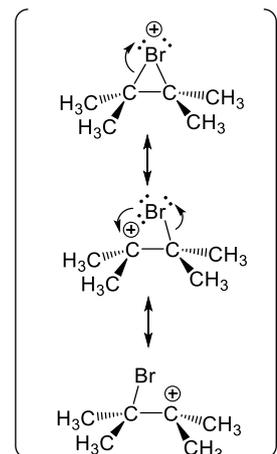
↑
③係数の大きな原子および周囲での軌道の重ね合わせが最大になるように、遷移状態の分子軌道を描く。



④電子を配置 (構成原理・パウリの排除律・フントの規則) して全電子エネルギーが安定化するかを判定する。安定化するなら、遷移状態が安定に形成され、化学反応は速く進行する。



²⁰ 共鳴法でも三員環プロモニウムイオンの安定性を考えることができる。一般に、分子やイオンの安定性に大きく寄与できる共鳴構造式を多く書き出せるほど、その分子・イオンは安定であると理解されている (電子の存在が許容される領域が広がるほど、エネルギー準位は低くなる (第 6 回))。



へ押しやられて Br^- ができる。三員環ブロモニウムイオンが分子面の片側で形成されているため、電子が不足している C に Br^- が反応するには、分子面の反対側からとなる (anti付加とよぶ)。

付加反応の反応中間体としてのカルボカチオン

1 の臭素化において生成する反応中間体の安定性は、分子軌道法で説明することができる。各分子で最もエネルギー準位が高い 1 の $\text{C}=\text{C}$ 結合の 1π , $1\pi^*$ 軌道と Br^+ の $4p$ 軌道を用いて、三員環ブロモニウムイオンの分子軌道を組み立てることとする (上記のように Br^+ が実際に生成しているわけではないことに注意)。遷移状態ですでに、 Br^+ は $\text{C}=\text{C}$ 結合の垂直二等分線上に位置することがわかっている。

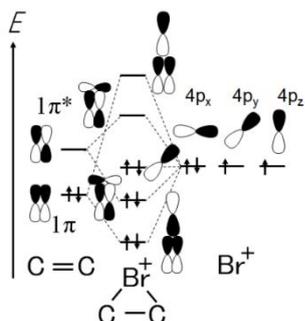
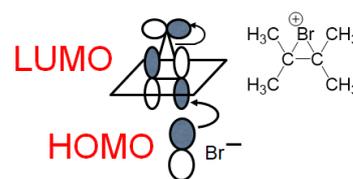


図 7-12 三員環ブロモニウムイオンの分子軌道の組み立て。

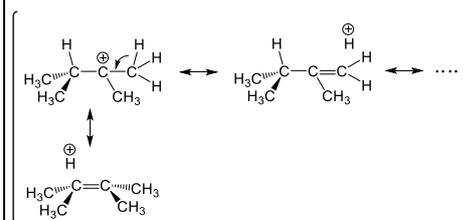
(1 の $\text{C}=\text{C}$ 結合の 1π , $1\pi^*$ 軌道と Br^+ の $4p$ 軌道のみを用いて簡略化)

図 7-12 より、 Br^+ は 2 つの $4p$ 軌道 ($4p_x$ 軌道, $4p_z$ 軌道) が $\text{C}=\text{C}$ 結合の 1π 軌道と $1\pi^*$ 軌道とそれぞれ重ね合うことであらたな定常波をつくり、6 個の電子が結合性軌道と非結合性軌道に配置される。次の反応段階として、反応中間体である三員環ブロモニウムイオンと Br^- が反応するとき、 Br^- は電子供与性、三員環ブロモニウムイオンは電子受容性となる。遷移状態は Br^- の HOMO と三員環ブロモニウムイオンの LUMO の重ね合わせで安定化するため、その重なり合いが最大化する空間配置と向きとして、1 の分子面に対して三員環ブロモニウムイオンのある側とは反対側から Br^- が C に接近し、あらたに結合をつくり、三員環ブロモニウムイオンの $\text{C}-\text{Br}$ 結合が開裂することが導かれる。

1 と塩化水素の付加反応 (図 7-7) における反応中間体はどのように安定化されるのだろうか? これは超共役²¹とよばれる、 C^+ の空の $2p$ 軌道と隣接する官能基の σ 軌道との定常波の重ね合わせによって、あらたな定常波の分子軌道を与えることで理解されている。



²¹ 共鳴法でもカルボカチオンの安定性 (超共役) に説明を与えることができる。一つ一つの共鳴構造式の安定性への寄与は極めて小さいが、多数の共鳴構造式をかくことができる。



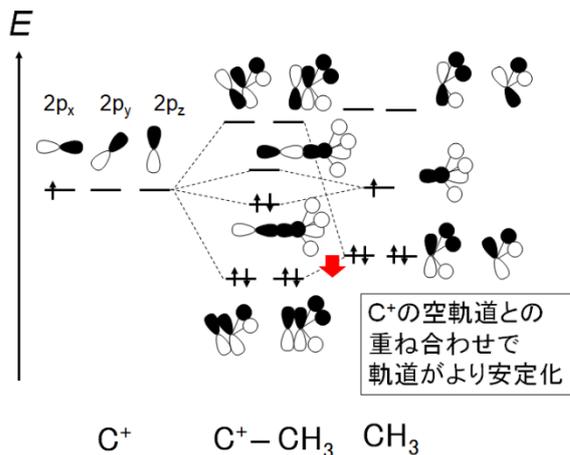


図 7-13 超共役をあらわす分子軌道の組み立て (C^+ の空軌道である $2p$ 軌道および隣接するメチル基由来の σ 軌道のみを表しており、他の分子軌道は省略されている)。

図 7-13 は、カルボカチオンの σ 軌道を形成していない $2p$ 軌道が、隣接の官能基 (例えばメチル基) の σ 軌道と重ね合わせで強め合うことで、この σ 軌道を安定化することを示している。これは、空軌道との重ね合わせだからこそ安定化するのであり、 C の $2p$ 軌道を電子が占めている場合、重ね合わせでも、弱め合う軌道にも電子が入ることになり、超共役の効果は顕著にあらわれない。混成軌道でも同様であり²²、 $C(sp^3)$ 混成軌道と水素原子の原子軌道の σ 軌道に対して、強め合うようにカルボカチオンの $2p$ 軌道が重ね合うことで、安定化するように σ 軌道のエネルギー準位が押し下げられると考えることができる。この効果により、反応中間体として電子が (オクテット則から) 不足していながらも、周囲の官能基の軌道の重ね合いにより、カルボカチオンは分子全体として安定に存在できるといえる。ただし、カルボカチオンに直接結合する水素原子の数が多くなるほど、その安定性は失われる (図 7-14)²³。

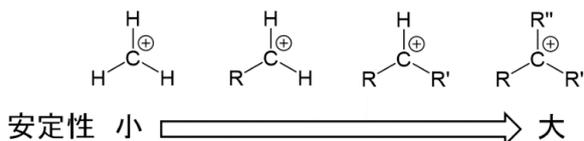
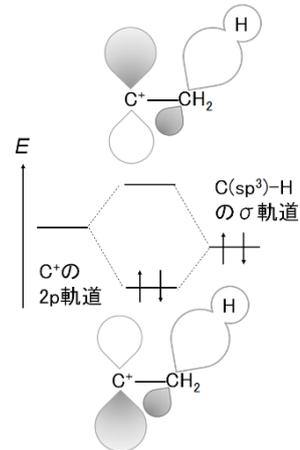


図 7-14 カルボカチオンの安定性 (R, R', R'' はアルキル基²⁴を示す)

塩化水素との付加反応における全体の反応経路

以上について、反応経路図にしたがって、1 と塩化水素の付加反応の全体をまとめる。まず 1 と塩化水素は、1 の分子面の垂直方向から塩化水素が H を 1 の π 軌道へ向けた位置と配向のときに反応が開始する。それだけ限られた位置と配向になる分子の衝突確率が増すだけ、このときに必要な活性化エネルギー E_{a1} は著しく大きい。次に、HOMO の π 軌道の電子から塩化水素の LUMO の軌道に電子がうつり、 $H-Cl$ 結合が解離することで、1 はカルボカチオン、塩化水素は Cl^- となる。その後、カルボカチオンに Cl^- が衝突する。両分子ともに電荷をもっている分、遷移状態全体が安定化するため、活性化エネルギー E_{a2} は相対的に小さい。この活性化エネルギーを超えたカルボカチオンが生成物である 2 となる。

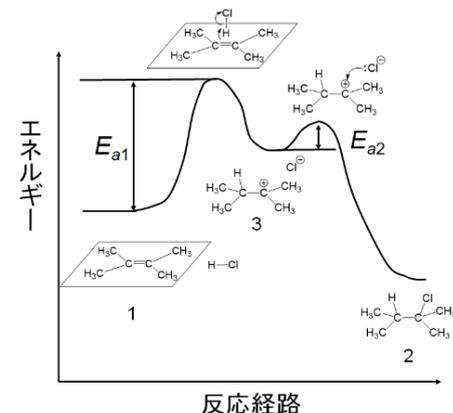
²² 混成軌道でもカルボカチオンの安定性 (超共役) に説明を与えることができる。



²³ カルボカチオン (平面三角形構造) の存在は赤外分光法などで実験的に示されている。

²⁴ アルキル基:

アルカンから 1 個の H を除いた一般式 C_nH_{2n+1} で表される原子団。



C=C 結合をもつ有機化合物に塩化水素が付加する時、反応中間体が 2 種以上生成し、得られる生成物が互いに異性体となることがある²⁵。例えば、クロロエテン(5)は塩化水素と反応して、1,2-ジクロロエタン(6a)および 1,1-ジクロロエタン(6b)を生成する(図 7-15)。

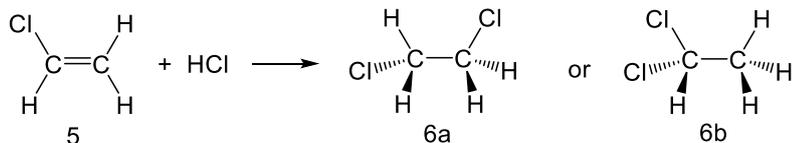


図 7-15 5 と塩化水素との付加反応。

このとき、6b の生成量は 6a のそれよりも多いことが知られている。混合物として得られる生成物のそれぞれの割合は、一般に、活性化エネルギー (E_a)、反応中間体の安定性、反応熱 (エンタルピー変化量 ΔH) に依存する(図 7-16)²⁶。このうち、反応熱は 6a と 6b で大きな差はないことが知られている²⁷。

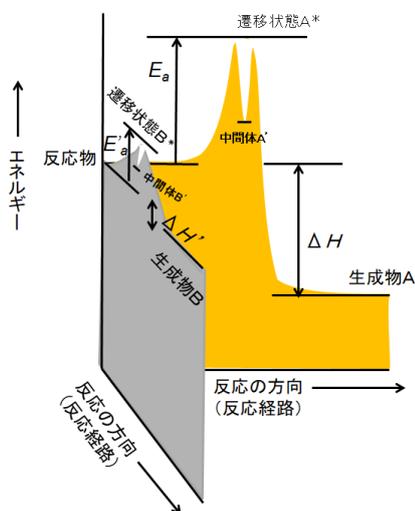


図 7-16 2つの反応経路の比較を示す概念図。可逆反応であるため、分子がすべての活性化エネルギーを超えるエネルギーをもてば、生成物 A と生成物 B の間も行き来できる。

そこで、5 と塩化水素の衝突時の遷移状態および中間体を考える。5 の HOMO は π 軌道であるが、その分子軌道の波動関数は Cl(3p)にまでわたる。これはアリルアニオンと同様の π 軌道の波動関数と同等と考えればよい²⁸。すると、電子受容性の塩化水素に対し、電子供与性の 5 の HOMO において、原子軌道の展開係数が大きい (電子の存在確率が高い) 原子は、Cl 原子と末端の C 原子であることがわかる。H 原子の側から塩化水素が 5 の分子面の垂直方向で Cl 原子へ衝突する場合と、5 の末端の C 原子へ衝突する場合とが、安定な遷移状態をつくることになる。もちろん、5 の中央の C 原子にも衝突することがあるが、その遷移状態は相対的に不安定であることがわかる。

さらに、中間体についても比較する²⁹。5 の Cl 原子に塩化水素が衝突して Cl^- イオンが解離すると、 $\text{C}-\text{Cl}^+-\text{H}$ という結合が反応中間体にあられることになり、極めて不安定な状態となる。一方で、5 の中央の C 原子に塩化水素が衝突する場合には、末端の C 原子が電子不足となって C^+ となり、5 の末端の C 原子に塩化水素が衝突する場合には中央の C 原子が C^+ となる。前者は C^+ に隣接する CHCl の原子団の σ 軌道とのみ超共

²⁵ 混合物として得られる生成物のうち、割合が高いものを主生成物、割合が低いものを副生成物とよぶ。

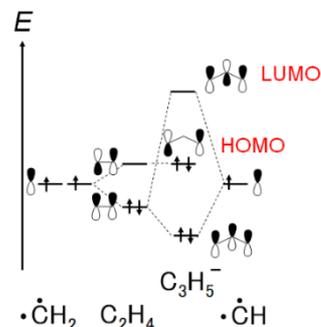
²⁶ 自発的に反応が進行するかどうかは、エンタルピー変化量のみならず、エントロピー変化量を含めた反応のギブス自由エネルギー変化量が重要である。ただし、ここでは、化学結合の組み換えに伴うエンタルピー変化量が、エントロピー変化量と温度を乗じたエネルギー項よりも著しく大きい場合、エントロピー変化量の寄与を無視している。

²⁷ 標準生成エンタルピー (気相) を比べると、6a は $-126.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、6b は $-127.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

化学便覧第 5 版 II, 丸善, p. 310

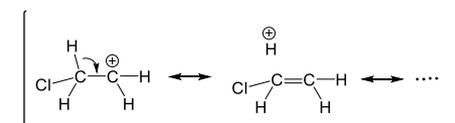
²⁸ アリルアニオン:

π 電子数が 3 個のアリルラジカル (第 6 回) と同じ分子軌道の組み立てで、 π 電子数が 4 個である陰イオン。

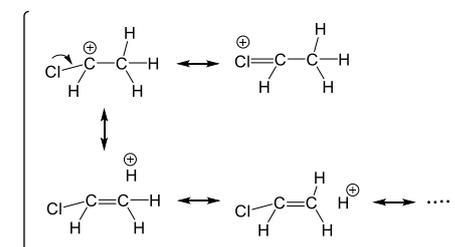


²⁹ 共鳴法でもカルボカチオンの安定性に説明を与えることができる。

・末端の C 原子が C^+ となる場合



・中央の C 原子が C^+ となる場合



役するが、後者は、隣接するメチル基の C-H 結合の σ 軌道との超共役および Cl 原子の非共有電子対の軌道を安定化する (図 7-17)。ゆえに、後者の方がより安定な反応中間体といえる。

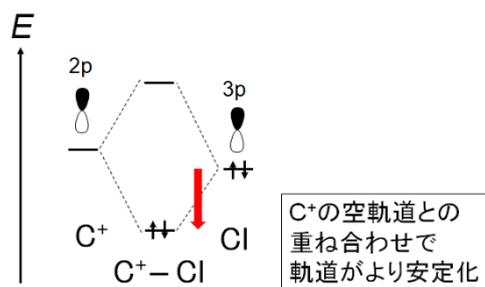
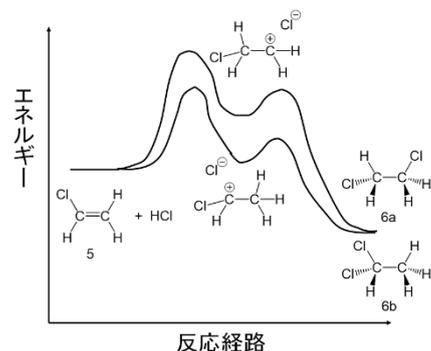


図 7-17 C⁺の 2p 軌道による Cl の非共有電子対 (3p 軌道) の安定化 (注目している軌道以外は省略されている)

以上から、遷移状態の安定化 (つまり、活性化エネルギーの大きさ)、および、反応中間体の安定性、のいずれで比較しても、反応経路としては反応物 5 が、6a よりも 6b の方のエネルギーの障壁を越える確率が高くなることからわかる。その結果、同じ反応時間で比較すれば、6b が 6a よりも反応速度が大きいことから、6b が主生成物、6a が副生成物となる。このように、複数の反応経路がある化学反応では、反応経路における遷移状態の安定性、反応中間体の安定性、反応物と生成物のエンタルピーによって、どの生成物が主生成物となるかが理解される³⁰。



C=C 結合の付加反応における転位反応

C=C 結合の付加反応において、上記のような複数の反応経路があらわれることは、他の化学反応でもみられる。2-メチル-1-ブテン (7) は塩化水素と反応して、図 7-18 のように二種類の生成物 8a, 8b を与える。このときの反応中間体の安定性は、図 7-14 のようにカルボカチオンの安定性によって決まり (Markovnikov 則とよぶ)、その結果、2-クロロ-2-メチルブタン 8a が主生成物となる。

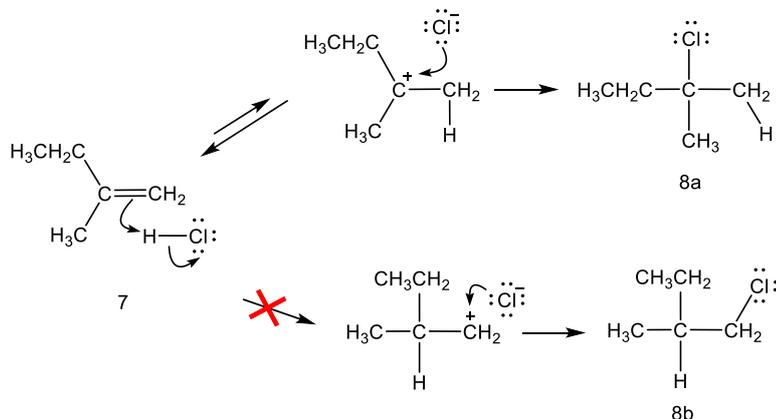
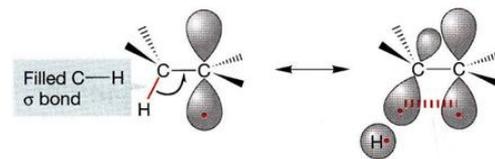


図 7-18 7 と塩化水素との付加反応。

ところが 2-メチル-1-ブテンと同じ分子式である 3-メチル-1-ブテン(9) は、塩化水素と付加反応すると、三種類の生成物 10a, 10b, 10c が生成し (図 7-19)、10c が主生成物となることが実験事実として知られている。

³⁰ 溶液中の反応である場合、周囲の溶媒も、反応物、生成物、反応中間体、遷移状態の安定性に影響を及ぼす。



10c は、単に付加反応が起きるだけでなく、 H^- イオン（ヒドリドとよぶ）が生成してカルボカチオンを含む反応中間体に変化する経路が増えているとみなせる。これも、カルボカチオンの安定性が図 7-14 に示された序列にあることが理由である。

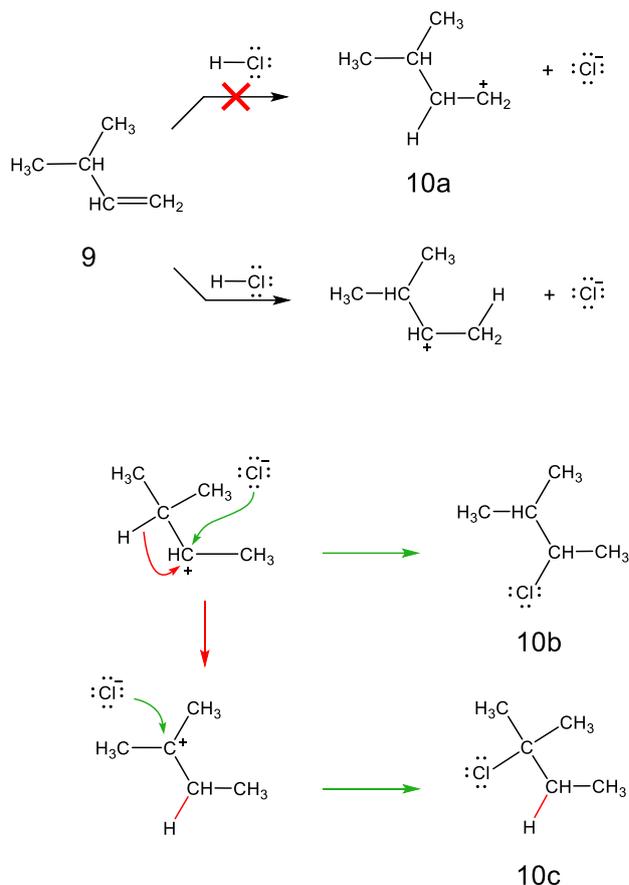


図 7-19 9 と塩化水素との付加反応。

さらに、3,3-ジメチル-1-ブテン(11)と塩化水素の付加反応では、三種類の生成物のうち主生成物を与える反応中間体では、カルボカチオンが最も安定するように、反応中間体で CH_3^- イオンが生じて、反応中に炭素骨格が変化すると考えられている (図 7-20)。このように、反応中間体が安定化する反応経路が新たにあらわれて分子骨格が変化した生成物が得られる反応を ワグナー・メイヤーワイン Wagner-Meerwein 転位とよぶ。

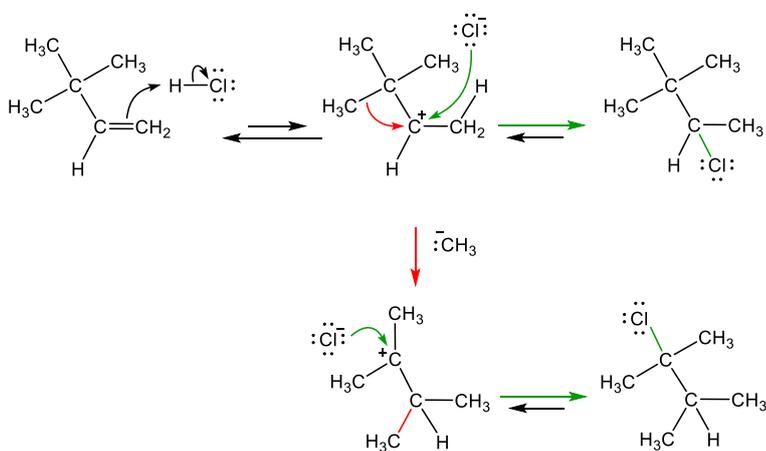
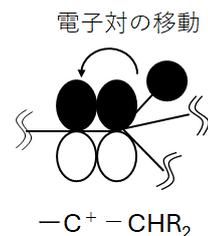


図 7-20 11 と塩化水素との付加反応。



π 共役系の化合物と塩化水素との付加反応

二重結合と単結合が隣接して繰り返す π 共役系の有機化合物に塩化水素が付加する際も、反応中間体が2種以上生成し、得られる生成物は異性体の混合体となる。例えば、1,3-ブタジエン(12)は塩化水素と反応して、1,2-付加体(13a)と1,4-付加体(13b)のみの混合物を与える。1,1-付加体、1,3-付加体、2,2-付加体、2,3-付加体はまったく検出されない(図7-21)。

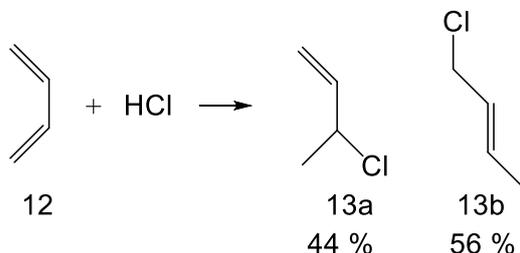


図7-21 12と塩化水素との付加反応

この反応機構は次の通りとなる。12と塩化水素の衝突時の遷移状態および中間体を考える。電子供与性である12のHOMOは π 軌道であり、その波動関数において、原子軌道の展開係数がより大きい(電子の存在確率が高い)原子は、第6回のヒュッケル分子軌道法で導いたように、両末端のC原子であった(図7-22)。よって、H原子の側から塩化水素が、12の分子面の垂直方向から、1位と2位のC原子へ衝突する場合は、2位と3位のC原子へ衝突する場合よりも安定な遷移状態をつくることになる。12のC原子に塩化水素が衝突して Cl^- イオンが解離すると、カルボカチオンが反応中間体にあられる。カルボカチオンは不安定ながらも超共役により安定化される³¹。図7-14の序列から、2位のC原子が1位のC原子よりも安定なカルボカチオンを与えることがわかる。ここで、カルボカチオン中間体はアリルカチオン³²を含んでいることに気づく。したがって、 Cl^- イオンが電子供与性となり、電子受容性となったカルボカチオン中間体に反応する場合、そのLUMOに着目することになり、LUMOの波動関数において、原子軌道の展開係数がより大きい(電子の存在確率が高い)原子は、第6回のヒュッケル分子軌道法で導いたように、2位または4位のC原子である(図7-22)。その結果、12と塩化水素の付加反応では、1,2-付加体および1,4-付加体の混合物が得られる。

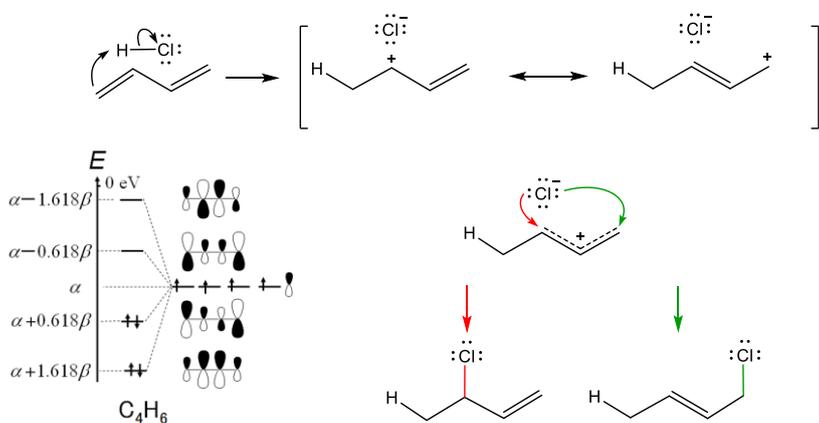
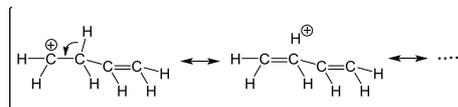


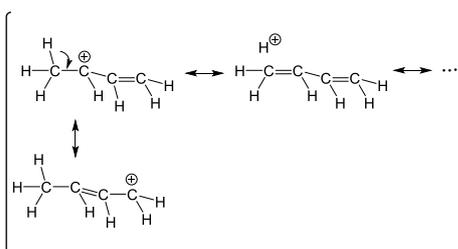
図7-22 12と塩化水素の付加反応

³¹ 共鳴法でもカルボカチオンの安定性に説明を与えることができる。

・1位のC原子が C^+ となる場合：
超共役のみの寄与

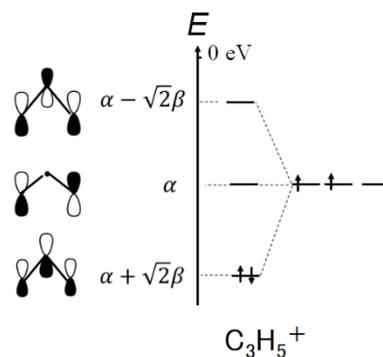


・2位のC原子が C^+ となる場合：
超共役と π 共役が寄与



³² アリルカチオン：

π 電子数が3個のアリルラジカル(第6回)と同じ分子軌道の組み立てにおいて、 π 電子の数が2個である陽イオン。



この混合物において、1,2-付加体と1,4-付加体のうちどちらが主生成物であるかは、反応時の温度と時間で決まる。常温で長時間反応させると1,4-付加体の方が主生成物となるが、低温にして短い時間で反応を終了させると1,2-付加体の方が主生成物となる。これは、カルボカチオン中間体とCl⁻イオンとが結合する反応における遷移状態の安定性と、1,2-付加体と1,4-付加体のエンタルピーで考えることができる(図7-23)。まず、カルボカチオン中間体とCl⁻イオンとが結合する反応における遷移状態の安定性であるが、1位のC原子にH原子が結合した際、解離したCl⁻イオンはその近傍に位置するため、1位のC原子から遠い4位のC原子との軌道の重ね合いよりも、1位のC原子から近い2位のC原子との軌道との重ね合いの方が、より遷移状態を安定化できる。つまり、活性化エネルギーが小さいために、1,2-付加体への反応経路では反応速度が大きい。次に、1,2-付加体と1,4-付加体のエンタルピーを比較する。一般に、二重結合を含む有機化合物では二重結合の原子に水素原子が多く結合した異性体ほど不安定であることが知られている³³。つまり、1,2-付加体に比べて、1,4-付加体は安定な化合物である。以上のことから、1,2-付加体が生成する反応経路は速く反応が進行するが生成物は不安定で、1,4-付加体が生成する反応経路は遅く反応が進行するが生成物は安定となる。前者を速度論的支配、後者を熱力学的支配とよび、異性体の混合物における各化合物の割合を制御して合成する場合には、反応温度と反応時間を重要視する。この傾向は、ハロゲン化水素に限らずハロゲン分子との付加反応にも当てはまる。

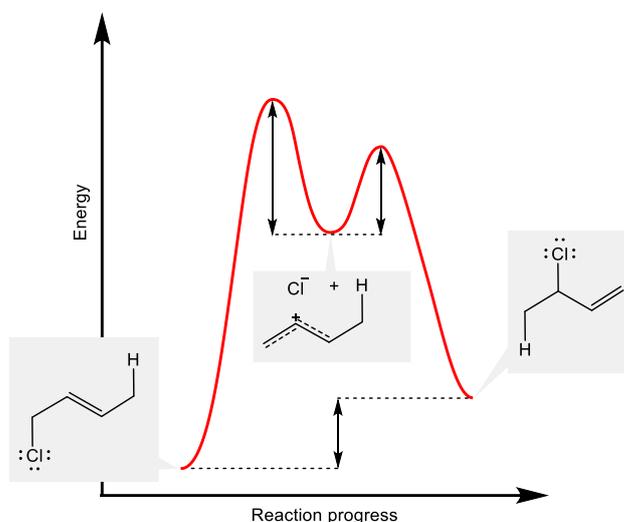
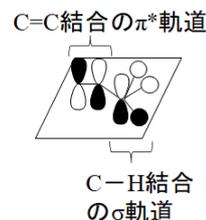


図 7-23 1,3-ブタジエンと塩素水素の付加反応における熱力学的支配と速度論的支配の模式図。

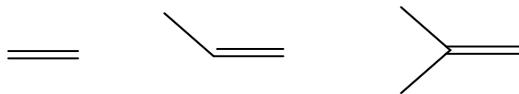
³³ C=C 結合の周囲の4つの結合に対し、H 原子以外の置換基が多く結合しているほど分子全体としてエンタルピー的に安定であることが実験データとして知られている。これの理論的な説明は一つに定まっていないが、C=C 結合のπ*軌道と、C 原子に隣接したC-H 結合やC-C 結合のσ 軌道とが相互作用する(強め合う定常波をつくり、そこを2 個の電子が占める)結果として分子が安定化することが大きな要因と理解されている。

野依, 奥山, 柴崎, 檜山「ウォーレン有機化学(上)」
(東京化学同人), p.400 (2003).

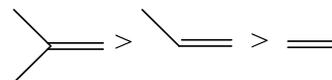


演習問題
[7-1]

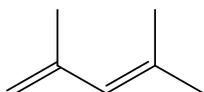
次の3つの化合物について、同一の反応条件におけるそれぞれの塩化水素 HCl との付加反応について、反応が速く進行するものから順に並べよ。



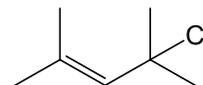
[7-1]の略解：


[7-2]

2,4-ジメチル-1,3-ペンタジエンに対して、等モルの塩化水素 HCl を加えて、長時間加熱して反応させると生じる主生成物の構造式を示せ。



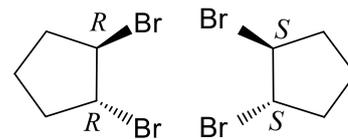
[7-2]の略解：


[7-3]

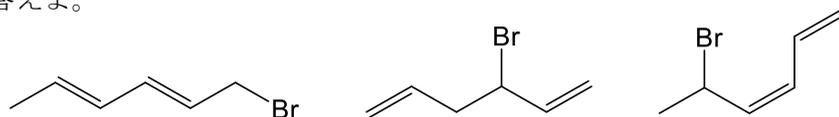
シクロペンテンに等モルの臭素 Br_2 を反応させると生じる主生成物の構造式を、立体構造がわかるように示せ。不斉炭素原子があれば立体配置を RS 表示せよ。



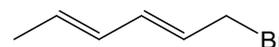
[7-3]の略解：


[7-4]

1,3,5-ヘキサトリエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) に等モルの臭化水素 HBr を作用させたときに生成すると考えられる次の3つの構造異性体について、熱力学的支配により主生成物として得られるものはどれか答えよ。



[7-4]の略解：



なお、ヒュッケル分子軌道法による1,3,5-ヘキサトリエンの π 電子の分子軌道の概形（ローブの大きさは分子軌道における各軌道係数の大小、白と黒は位相の違いを示している）は右図の通りである。

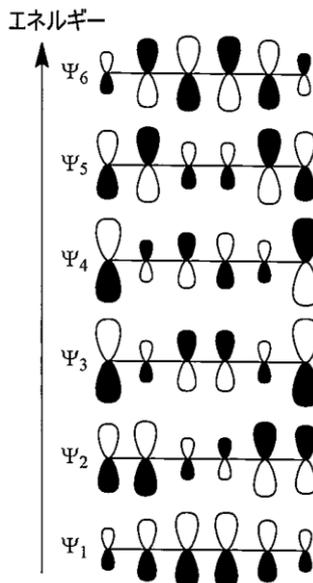


図 1,3,5-ヘキサトリエンの π 電子の分子軌道の概形