

# 第7回 反応性1

## フロンティア軌道理論と光反応・付加反応を中心に

7.1 光解離反応

7.2 光異性化反応

7.3 付加反応の遷移状態とフロンティア軌道理論

7.4 付加反応の反応中間体

7.5 塩化水素との付加反応における全体の反応経路

7.6 C=C結合の付加反応における転位反応

7.7  $\pi$ 共役系の化合物と塩化水素との付加反応

昆虫や鳥の仲間は、300 nmの近紫外線の波長帯も色覚反応できるといふ。この波長帯に反応する視細胞は、ヒトの視細胞（青・緑・赤を色覚）とは何が異なるのかを考えてみよう。



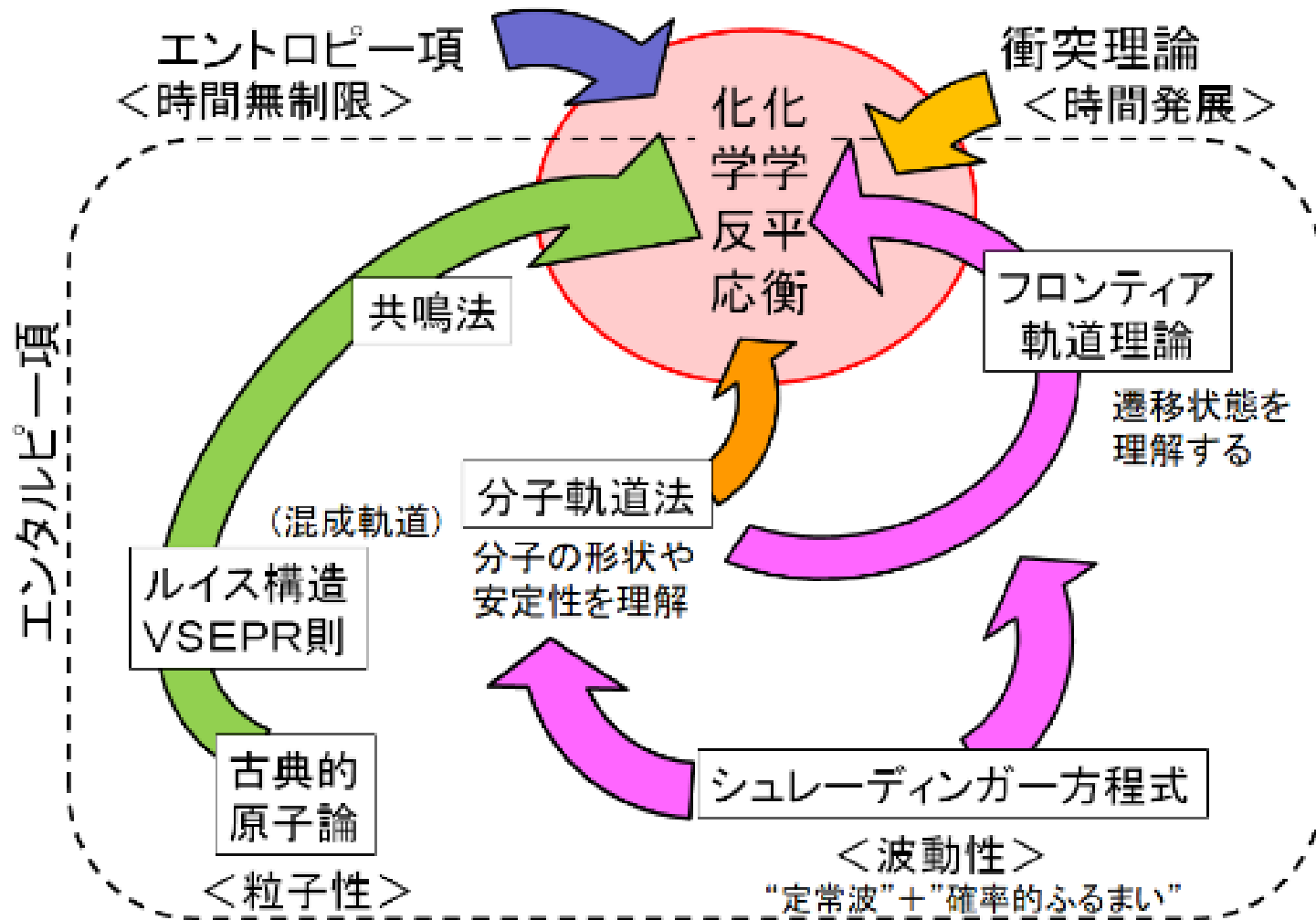
紫外線カメラ写真

[https://hyogo-nourinsuisangc.jp/archive/17zakkan/article/zakkan\\_2203.html](https://hyogo-nourinsuisangc.jp/archive/17zakkan/article/zakkan_2203.html)



# 化学反応や化学平衡を理解する視点の整理

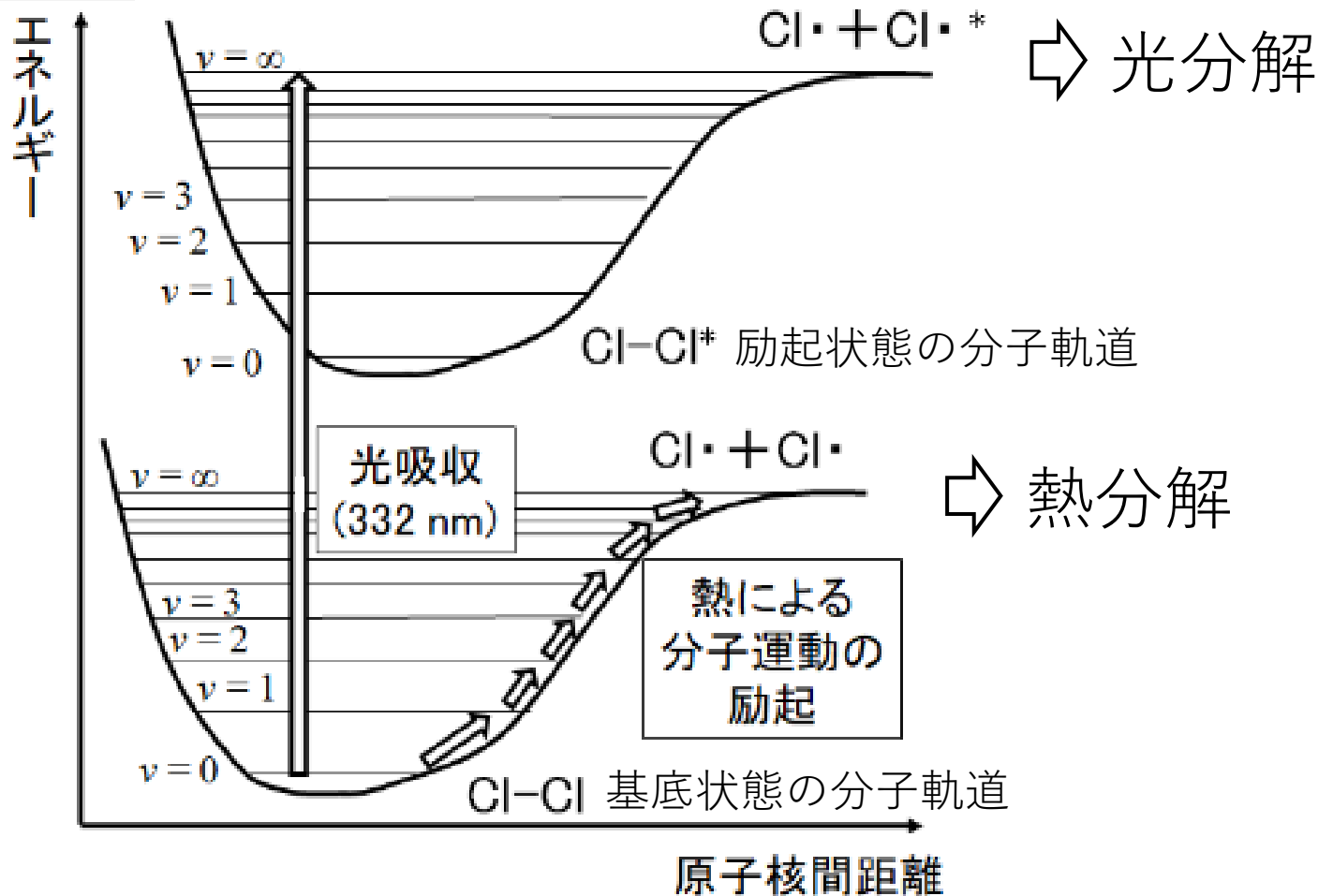
物性化学ノート2025 p.1欄外



# 7.1 光解離反応

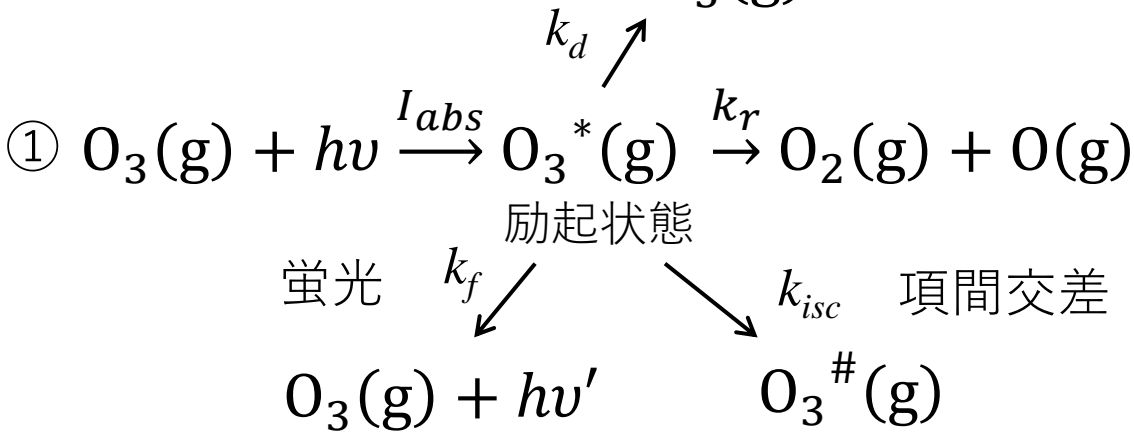
原子核間距離 $R$ が $\infty$ になる = 解離する

物性化学ノート2025 p.2欄外



# オゾンの光分解 $2\text{O}_3(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} 3\text{O}_2(\text{g})$

無放射遷移  $\text{O}_3(\text{g})$

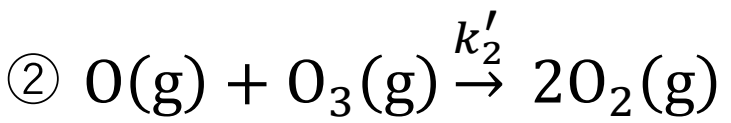


解離反応の反応速度

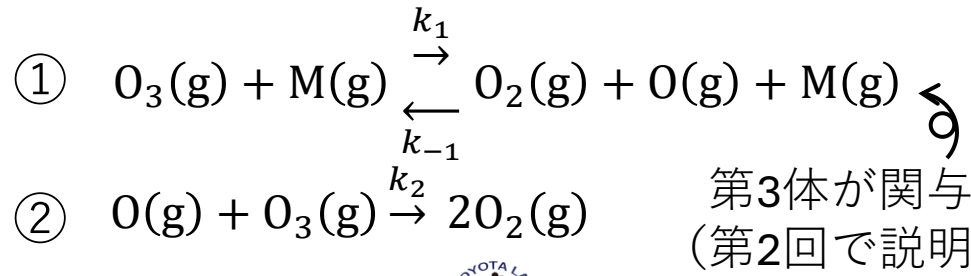
$$v = \Phi_r I_{ini} \epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l$$

➡ 1次の反応

$$\left[ \begin{array}{l} I_{ini}: \text{照射光の強度} \\ \epsilon: \text{モル吸光係数} \\ l: \text{測定セルの光路長} \\ \Phi_r \text{ (反応の量子効率)} \\ = \frac{k_r [\text{O}_3^*]}{k_d [\text{O}_3^*] + k_f [\text{O}_3^*] + k_{isc} [\text{O}_3^*] + k_r [\text{O}_3^*]} \\ = \frac{k_r}{k_d + k_f + k_{isc} + k_r} \end{array} \right]$$



## 熱分解の場合 $2\text{O}_3(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} 3\text{O}_2(\text{g})$



解離反応の反応速度

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

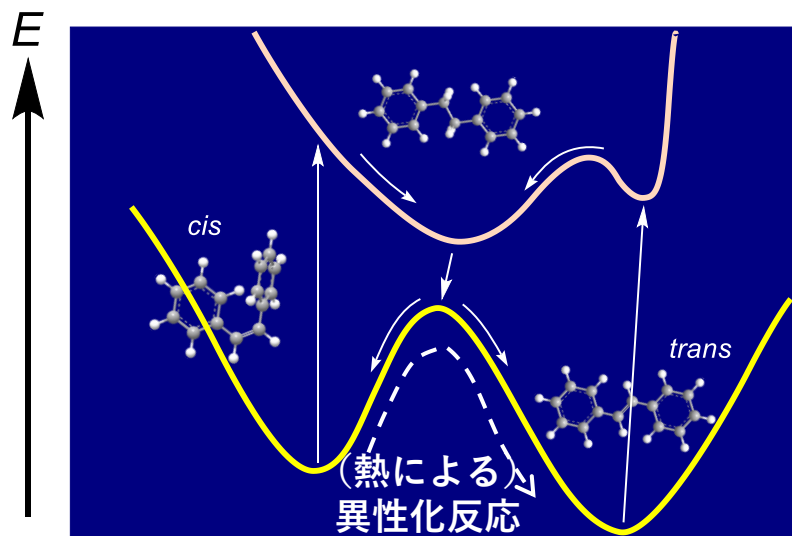
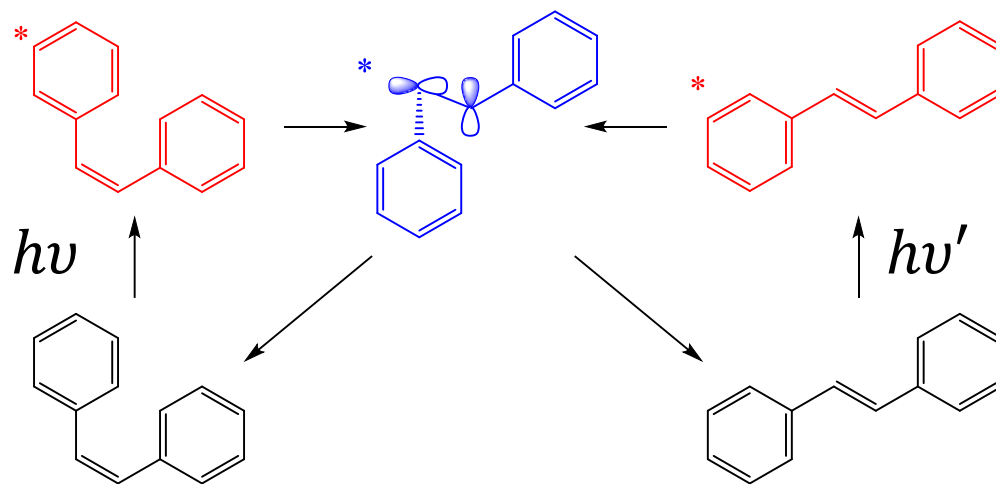
➡ ほぼ2次の反応



# 7.2 光異性化反応

例：スチルベン

物性化学ノート2025 図7-3



光を照射して反応物と生成物がある一定の割合になって変化しなくなる状態

## 光定常状態

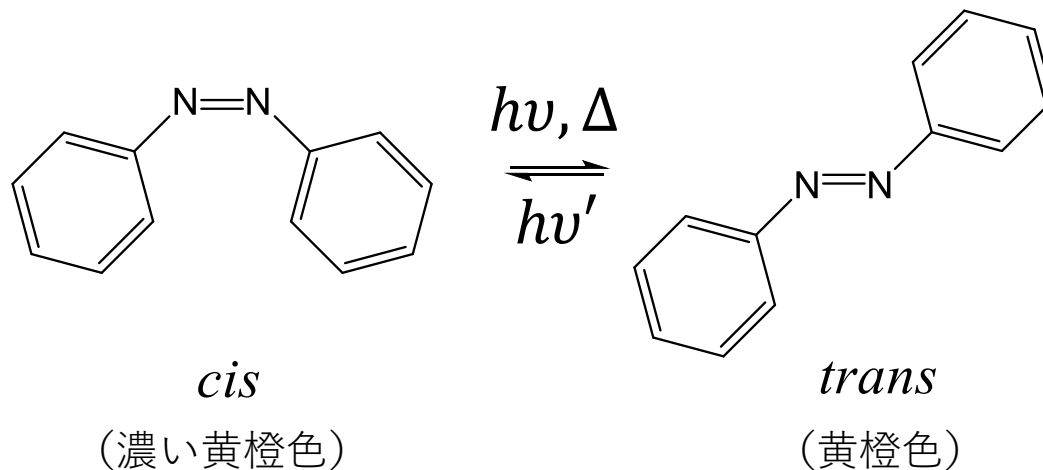


照射光の波長を選択すれば、不安定な化合物が占める割合を高くすることができる

# フォトクロミズム

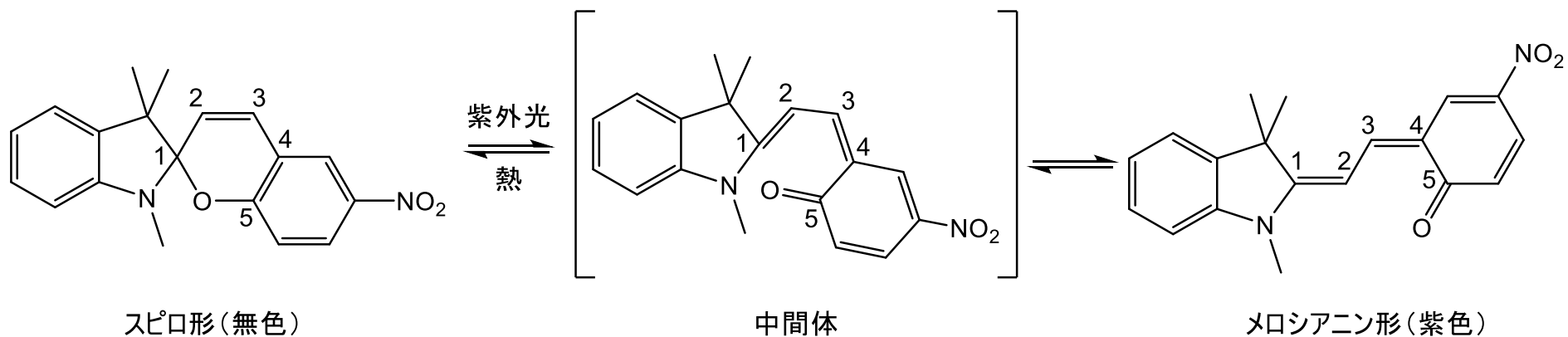
## アゾベンゼン

物性化学ノート2025 図7-4

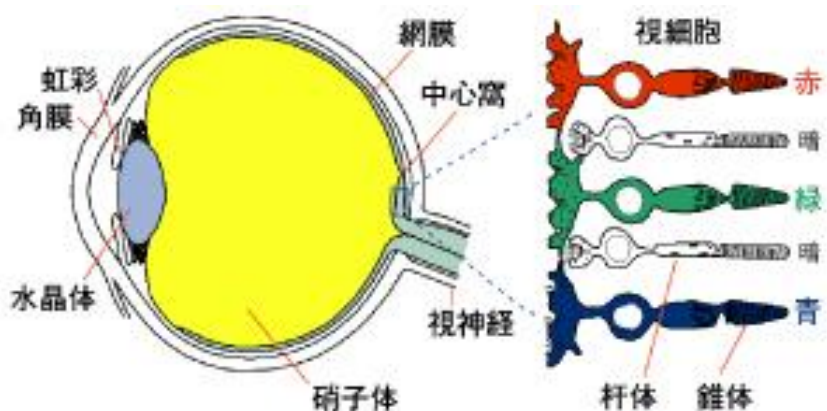


## スピロピラン

物性化学ノート2025 図7-5

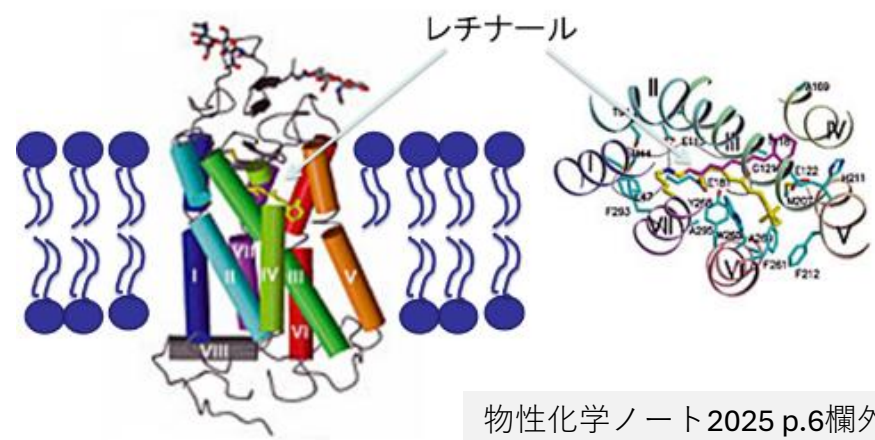


# 視細胞が光に反応するしくみ



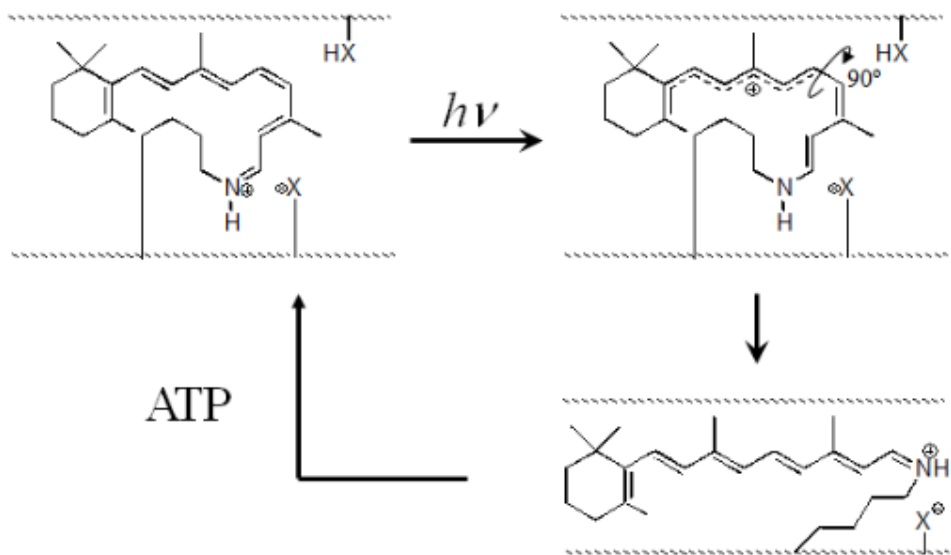
桿体： 2億個：暗い所で機能 1種類  
 錐体：700万個：明るい所で機能 3種類 (L,M,S)  
 「オプシン」と呼ばれるタンパク質が光を吸収して反応する

視細胞の細胞膜における  
 オプシンとレチナールの複合体



物性化学ノート2025 p.6欄外

レチナールの  
*cis*体から*trans*体  
 への光異性化反応



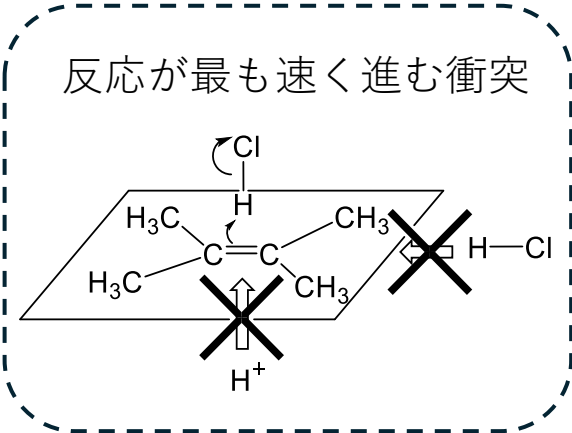
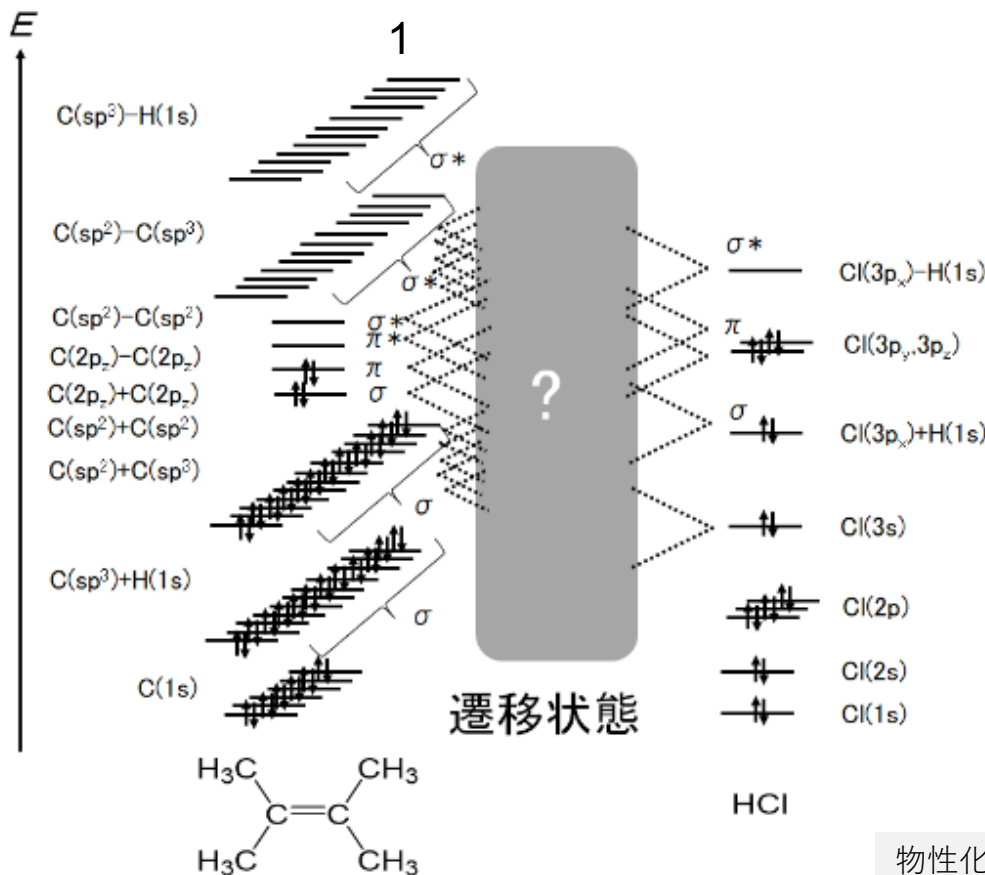
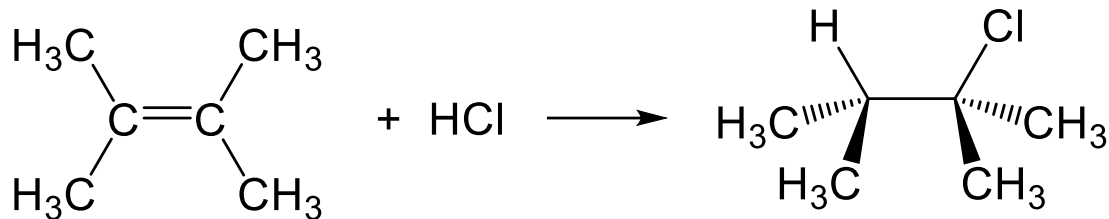
⇒ 視神経への  
 シグナル伝達



# 7.3 付加反応の遷移状態とフロンティア軌道理論

$\pi$ 電子が関わる化学反応の一つ

物性化学ノート2025 図7-6



物性化学ノート2025 p.7欄外





# フロンティア軌道理論

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遷移状態でシュレーディンガー方程式を近似して解く。

近似1：ボルン—オッペンハイマー近似

原子核は，電子より質量が大きいので，電子に対して静止している。

近似2：線形結合

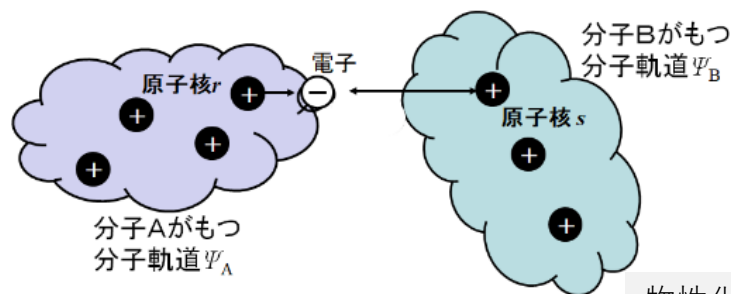
遷移状態の電子の波動関数 $\Psi_p$ は，衝突する分子A, Bの各分子軌道の波動関数 $\Psi_A, \Psi_B$ の定数倍（変数とみなす）を和でつなげたものとみなす。

近似3：変分法

遷移状態のエネルギーは極小であるとみなして，変数が満たすべき定数を導き出す。それをもとに，波動関数とエネルギーを求める。

近似4：反応点

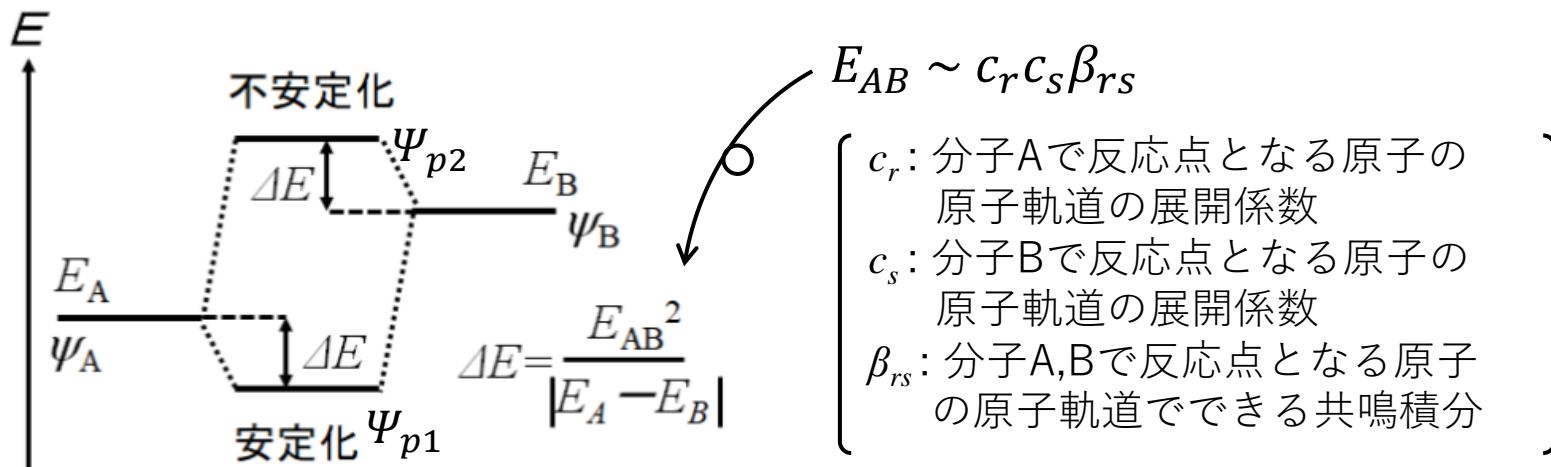
隣接した分子A, Bが反応する際，それらを構成する一部の原子のみが反応点となる（他の原子からの影響を無視する）。



物性化学ノート2025 p.8欄外

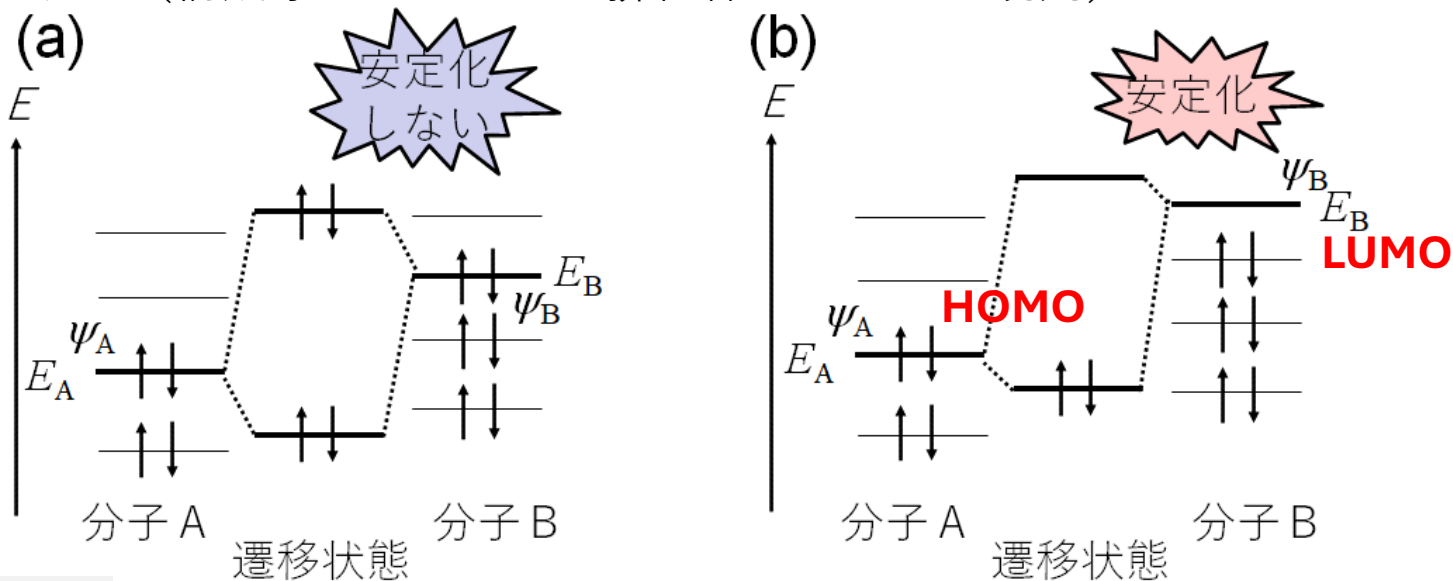
近似は，自然現象の真の姿を扱えないが，我々がその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。

# 遷移状態の安定化が化学反応を速く進行させる



物性化学ノート2025 p.9欄外

⇒ 電子を配置する (構成原理・パウリの排他律・フントの規則)



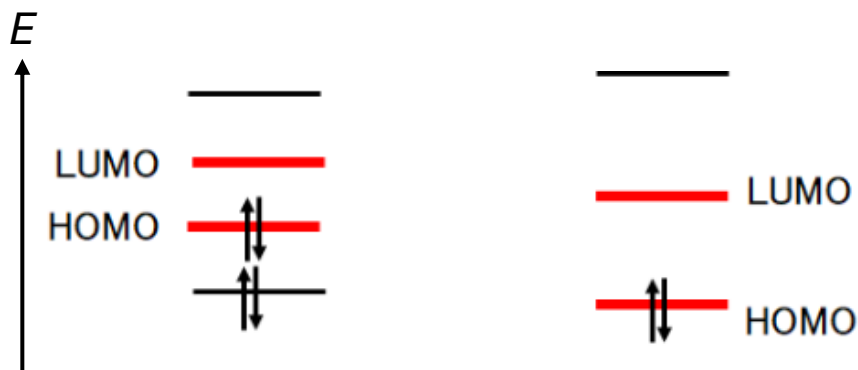
物性化学ノート2025 図7-8



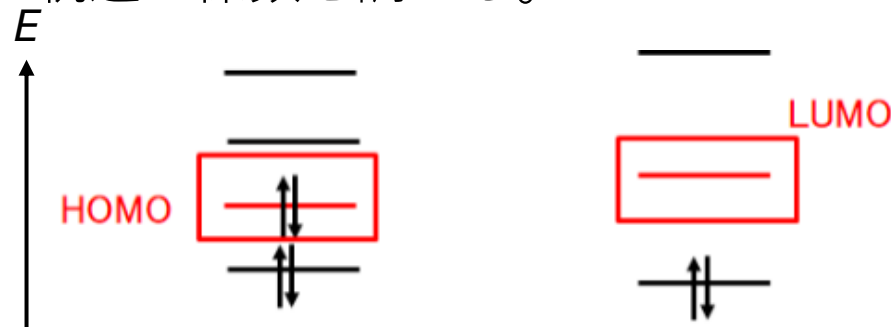
# フロンティア軌道理論で遷移状態を理解する手順

物性化学ノート2025 p.9欄外

① 各分子の分子軌道から HOMO と LUMO を選定する。



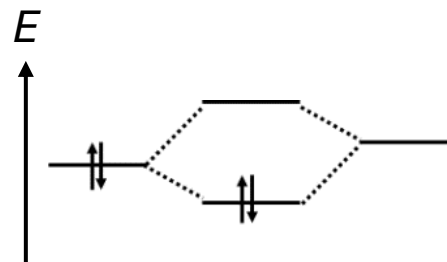
② エネルギー差が最も小さい HOMO と LUMO のペアを選び、原子軌道の係数を調べる。



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。



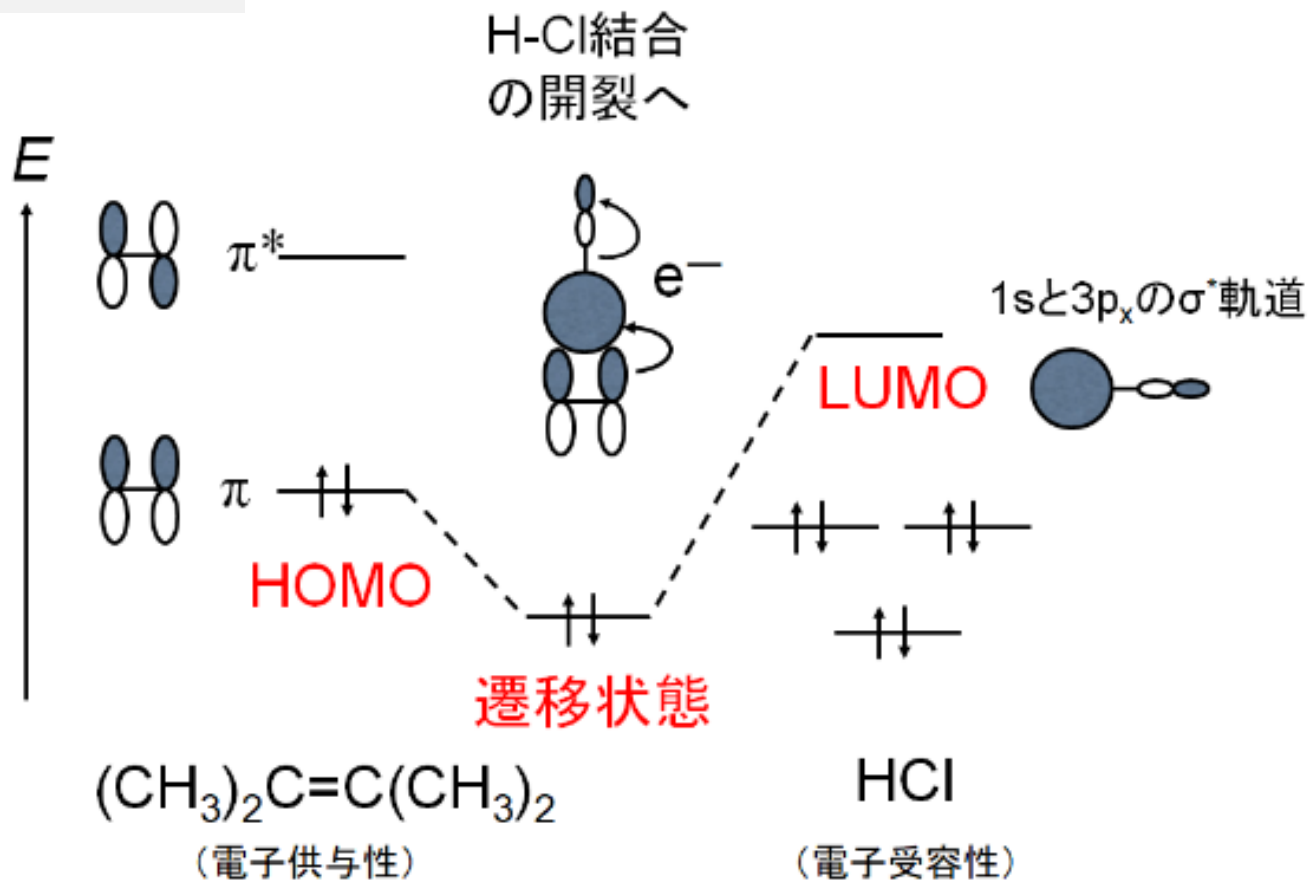
④ 電子を配置（構成原理・パウリの排他律・フントの規則）して全電子エネルギーが安定化するかを判定する。



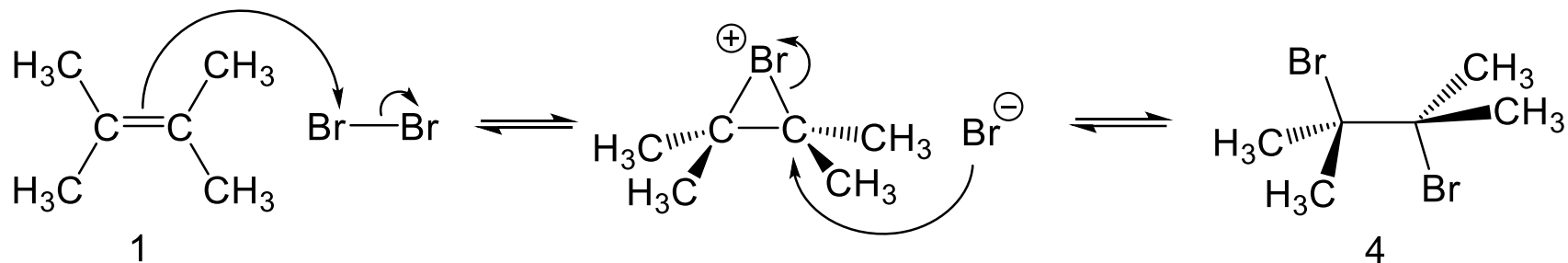
安定化するなら、遷移状態が安定に形成され、化学反応は速く進行する。

# 化合物1と塩化水素とがつくる遷移状態の分子軌道

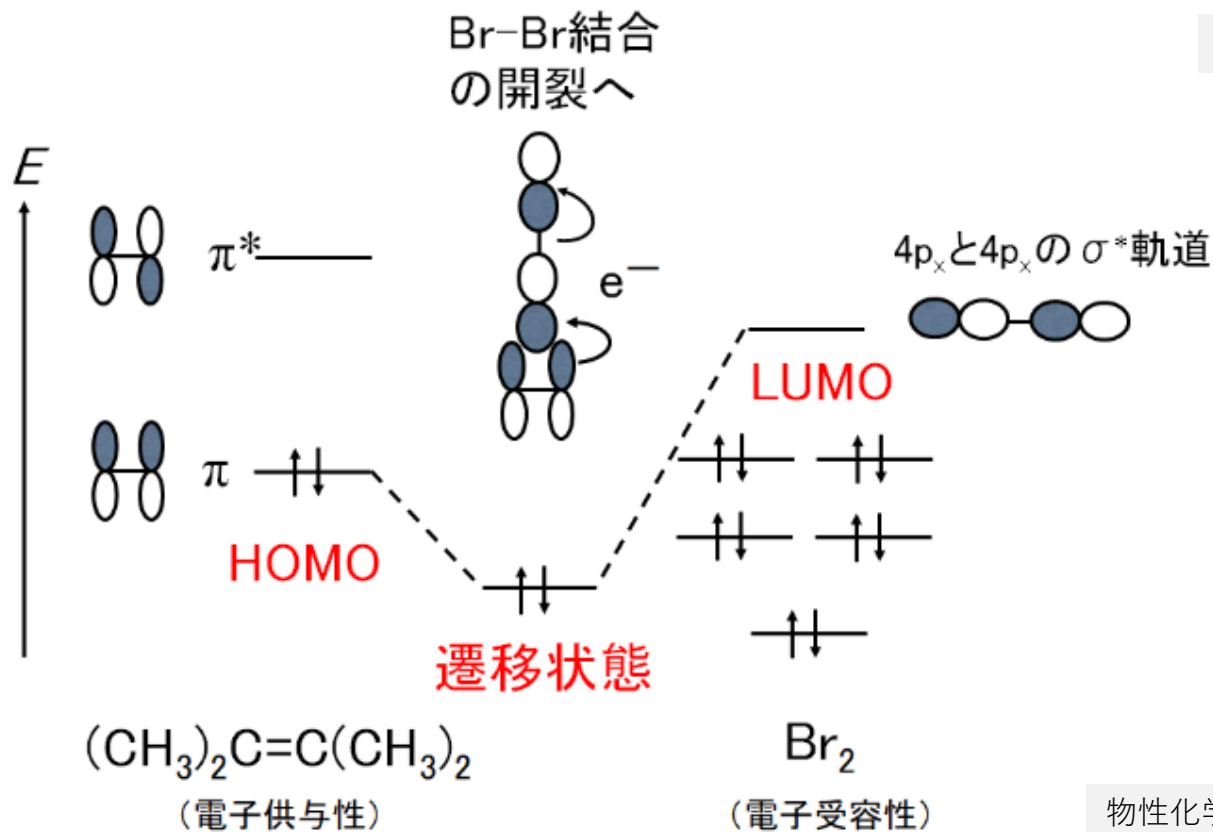
物性化学ノート2025 図7-9



# 化合物1と臭素とがつくる遷移状態の分子軌道



物性化学ノート2025 図7-10

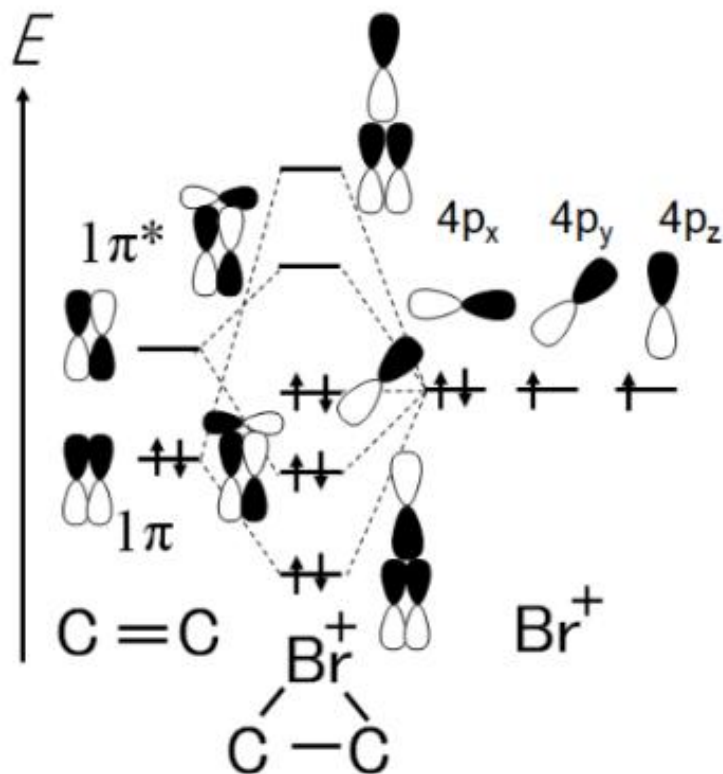


物性化学ノート2025 図7-11

# 7.4 付加反応の反応中間体としてのカルボカチオン

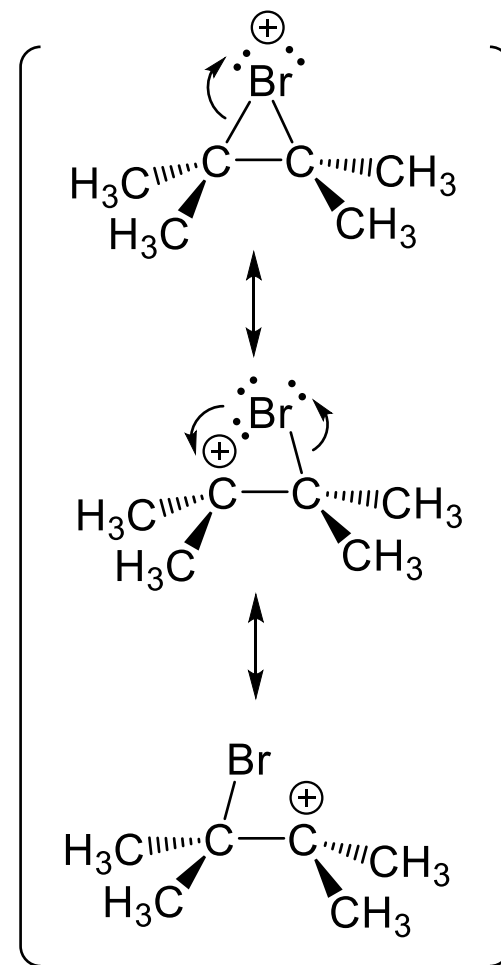
物性化学ノート2025 図7-12

三員環ブロモニウムイオンの  
分子軌道



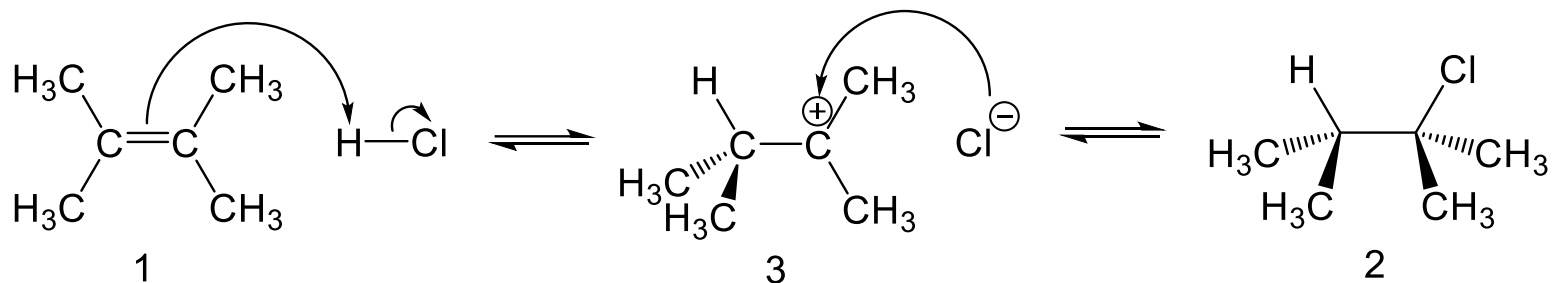
(1のC=C結合の $1\pi$ ,  $1\pi^*$ 軌道と  
Br<sup>+</sup>の4p軌道のみを用いて簡略化)

物性化学ノート2025 p.10欄外

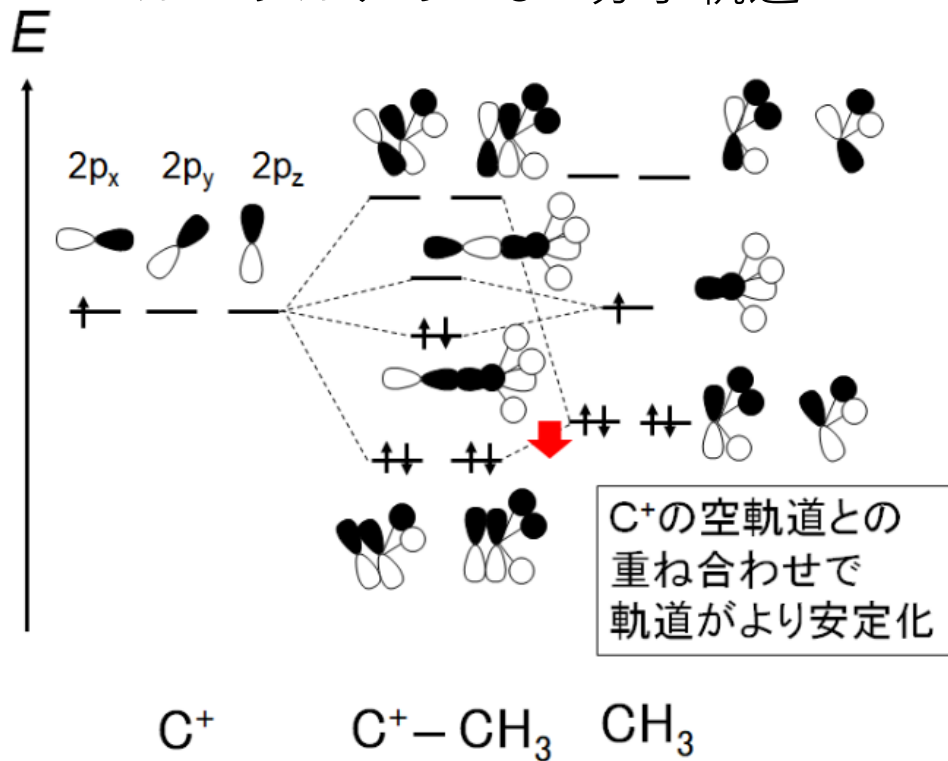


共鳴法による表現

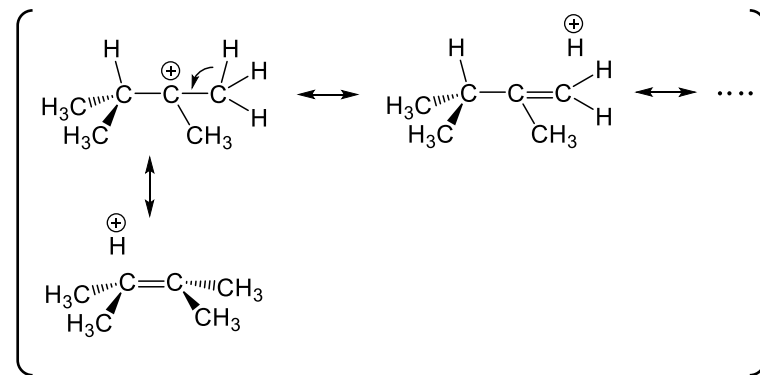
# 超共役



## カルボカチオン3の分子軌道

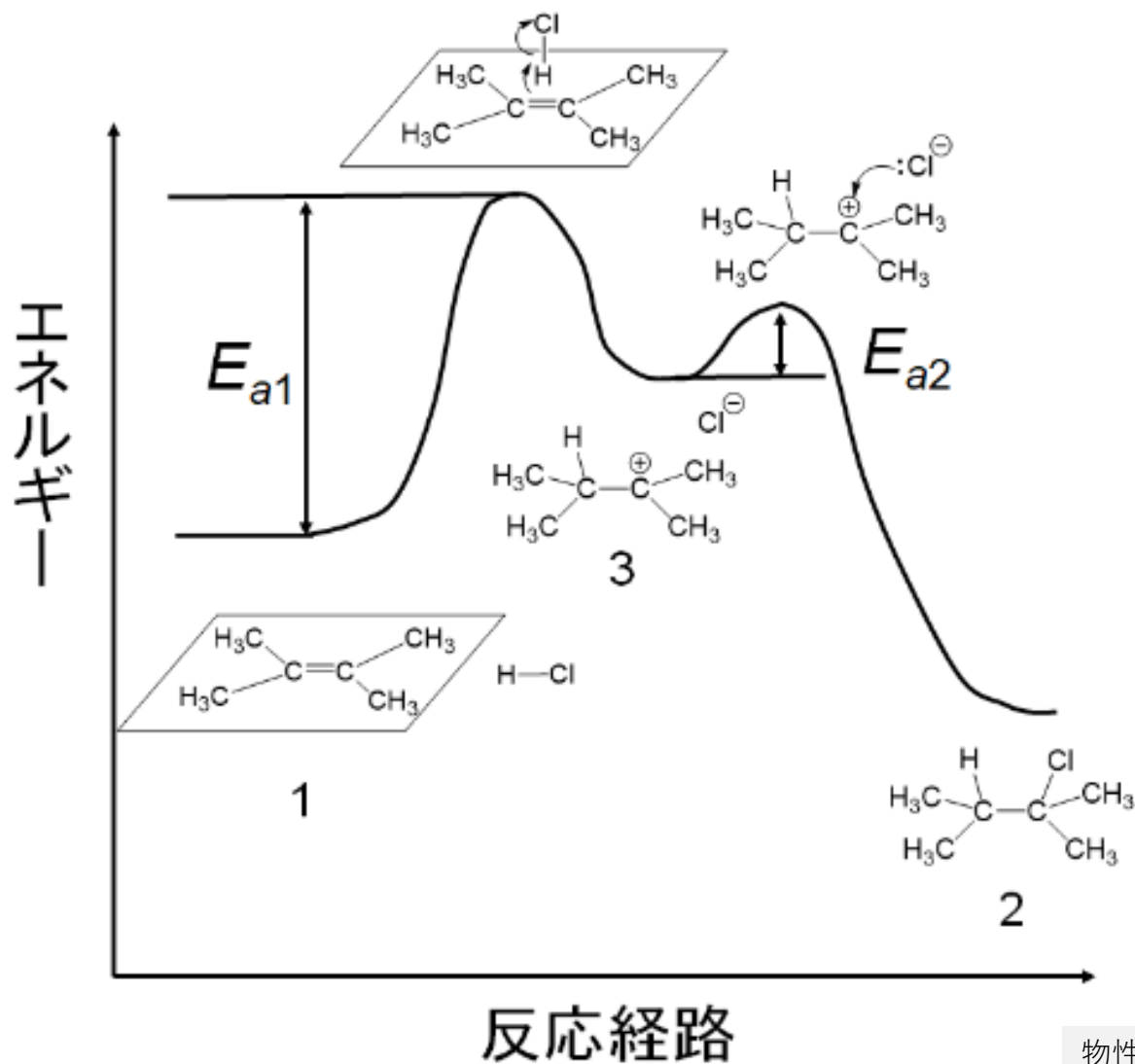


物性化学ノート2025 p.11欄外



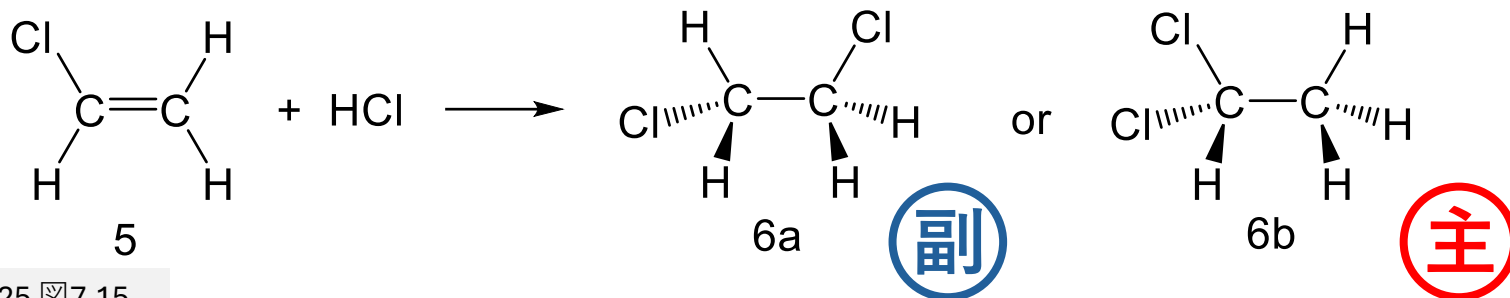
カルボカチオンの周囲に置換基が多く結合していれば、反応中間体としてより安定化する

## 7.5 塩化水素との付加反応における全体の反応経路

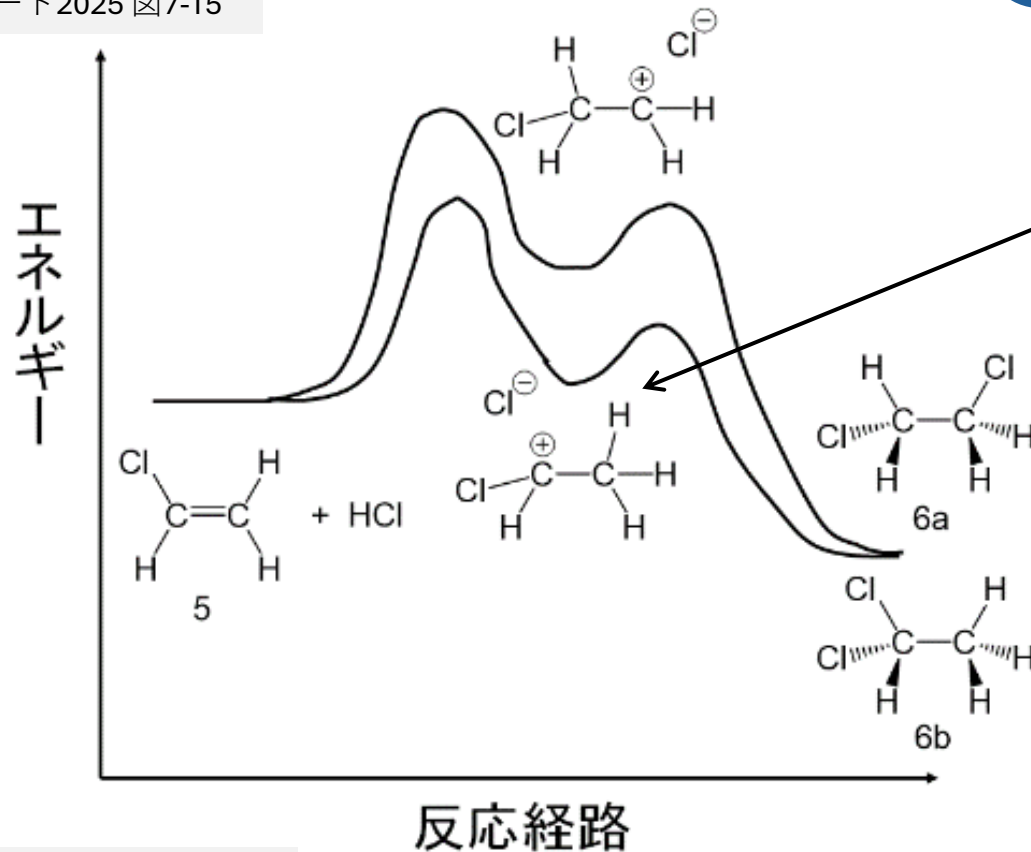




# クロロエテン5と塩化水素との付加反応



物性化学ノート2025 図7-15



カルボカチオンの安定化

C<sup>+</sup>の空軌道との重ね合わせで軌道がより安定化

物性化学ノート2025 図7-17

全体として反応経路のエネルギー障壁が小さい方が速く進行する

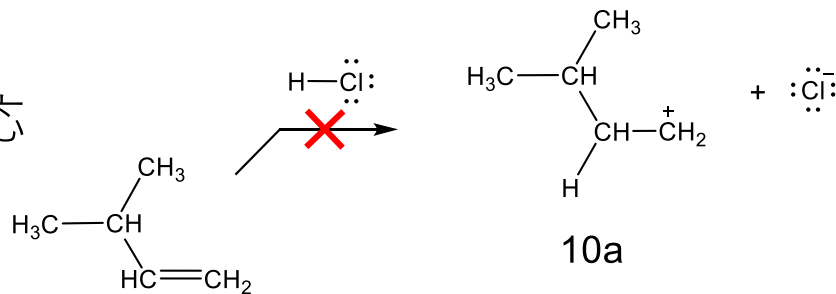
物性化学ノート2025 p.14欄外



# 7.6 C=C結合の付加反応における転位反応

例：3-メチル-1-ブテン9  
と塩化水素の付加反応

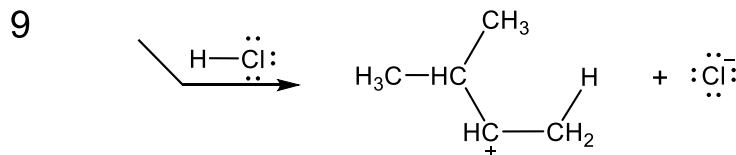
物性化学ノート2025 図7-19



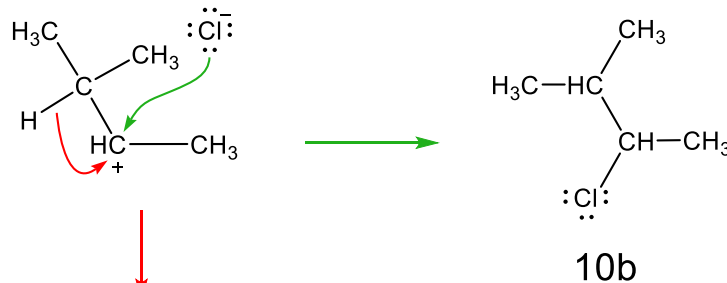
電子対の移動

$$-\text{C}^+ - \text{CHR}_2$$

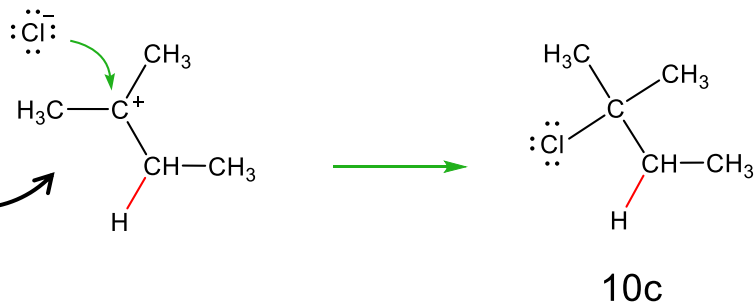
物性化学ノート2025 p.15欄外



カルボカチオン



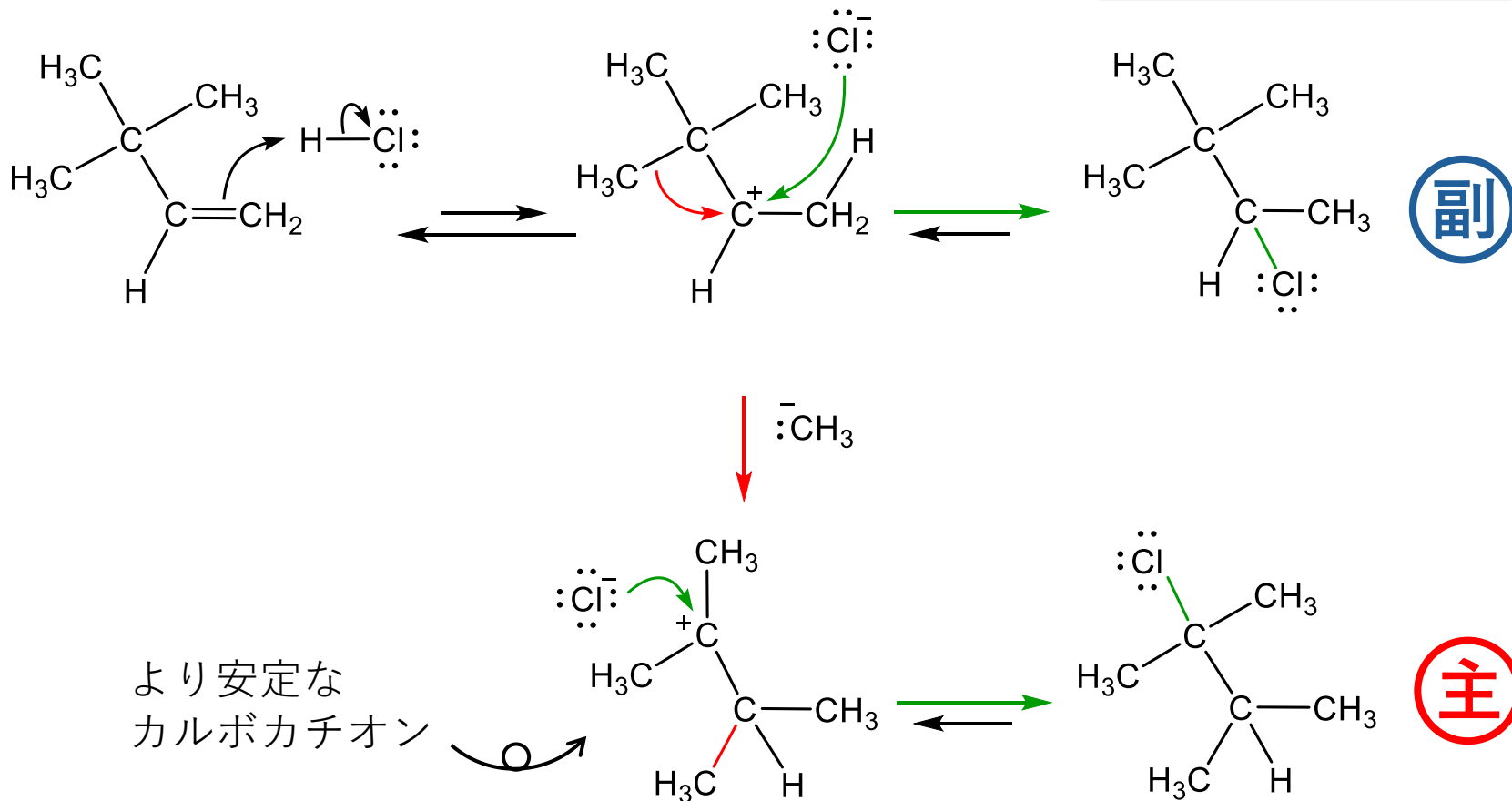
より安定な  
カルボカチオン



# 反応中に炭素骨格が変化する転位反応

例：3,3-ジメチル-1-ブテンと塩化水素の付加反応

物性化学ノート2025 図7-20

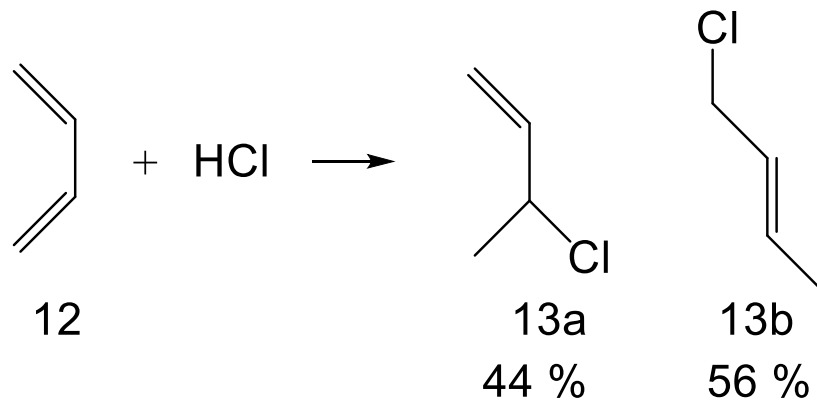


物性化学ノート2025 図7-20

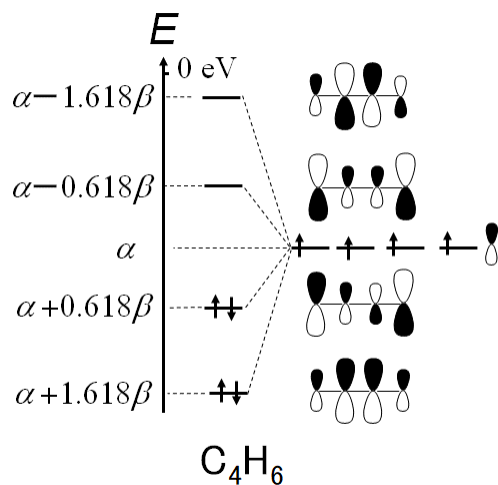
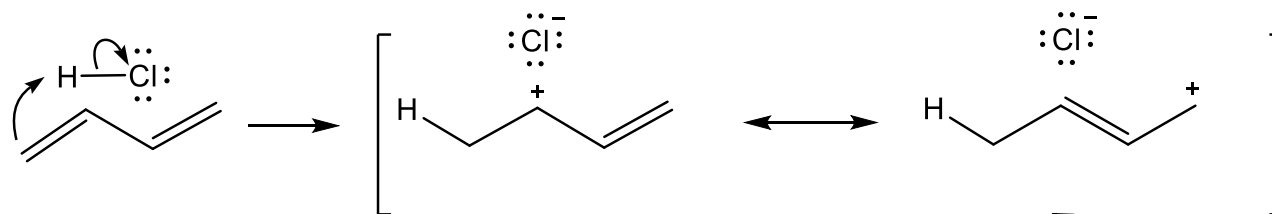
# 7.7 $\pi$ 共役系の化合物と塩化水素との付加反応

例：1,3-ブタジエンと塩化水素の付加反応

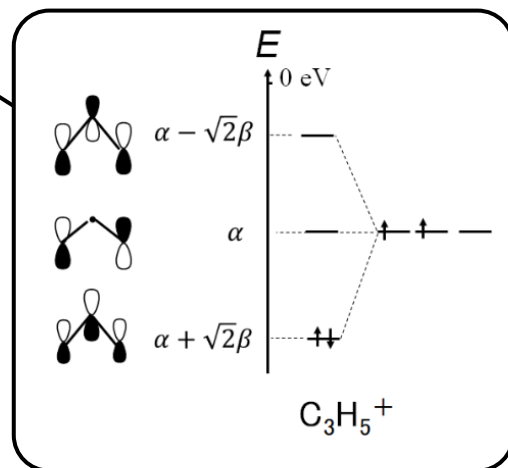
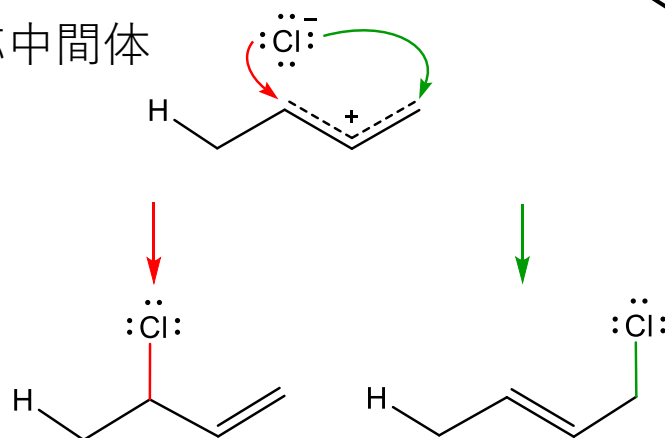
物性化学ノート2025 図7-21



反応条件により割合は変化する



反応中間体



物性化学ノート2025 p.16欄外

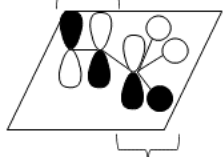
物性化学ノート2025 図7-22



# 熱力学的支配と速度論的支配

物性化学ノート2025 図7-23

C=C結合の $\pi^*$ 軌道

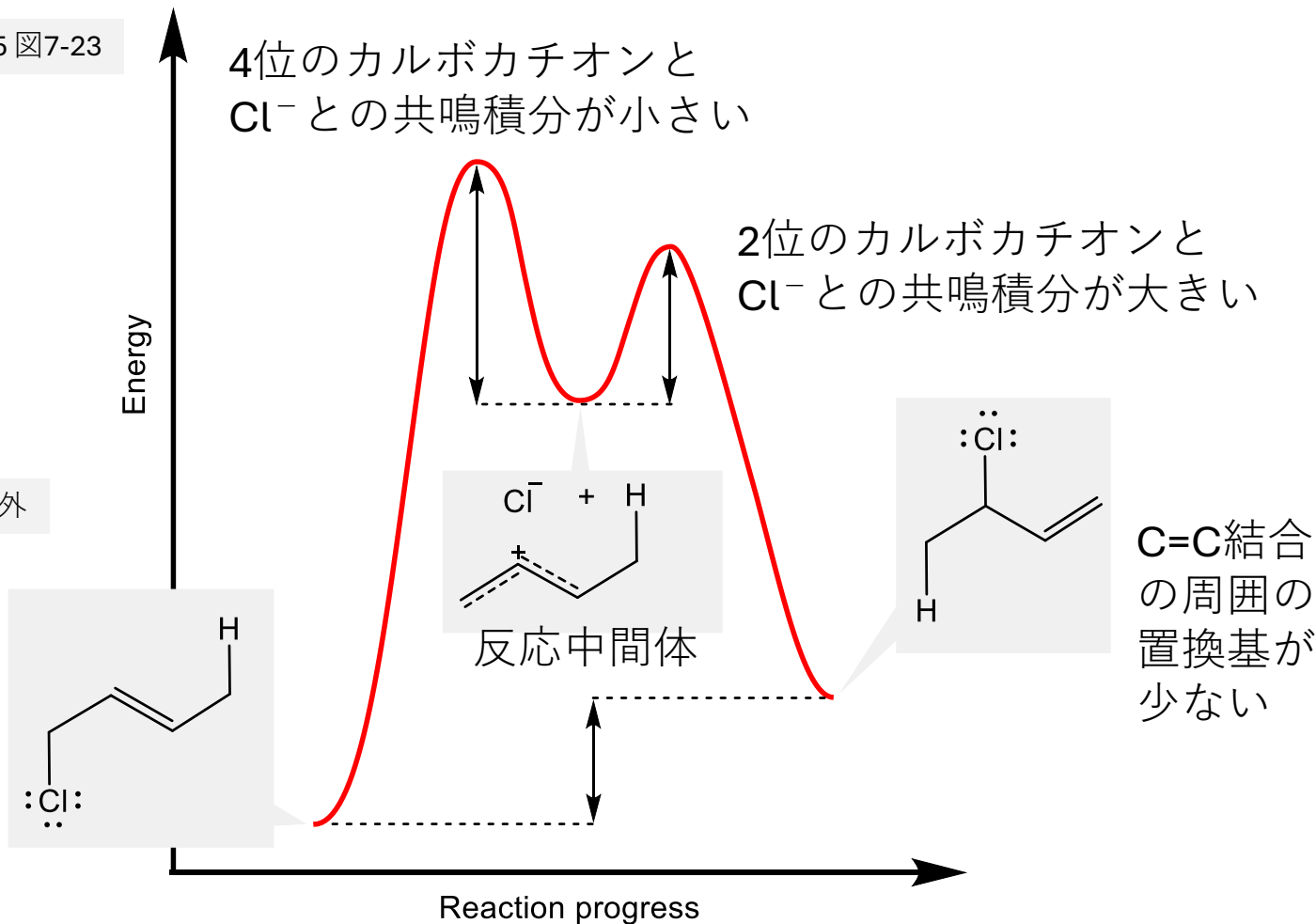


C-H結合の $\sigma$ 軌道

物性化学ノート2025 p.17欄外



C=C結合の周囲の置換基が多い



長時間で高温で反応させる → 1,4-付加体が**主**, 1,2-付加体が**副** **熱力学的支配**

短時間で低温で反応させる → 1,4-付加体が**副**, 1,2-付加体が**主** **速度論的支配**



# 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。  
[ a ]の測定により反応機構の違いがわかる。
- 異性化反応は、加熱によっても光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。光照射している間は、分子は励起状態と基底状態を行き来して、[ b ]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[ c ]性の反応物の最高被占軌道（HOMO）と電子[ d ]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、[ e ]体である。カルボチオンはH原子以外の置換基が多く結合するほど安定である。
- [ e ]体が安定で、[ f ]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（[ g ]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（[ h ]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[ e ]体を生じる結果、複数の生成物が生じる（転位反応とよぶ）。