

第8回 反応性2

協奏反応を中心に

8.1 環化付加反応

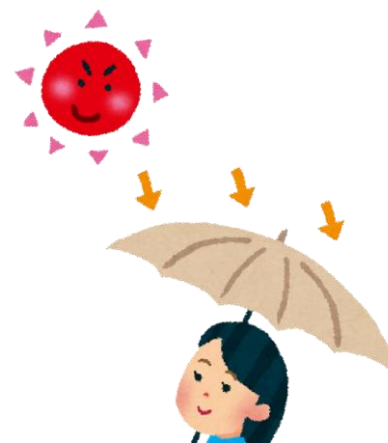
8.2 電子環状反応

8.3 様々な無機化合物と $C=C$ 結合との付加反応

8.4 $C\equiv C$ 結合の付加反応

8.5 プロトン移動反応

季節に関わらず近紫外線が強い日には、日傘や日焼け止めの利用が推奨されている。これは、細胞内のDNAの核酸塩基が近紫外線で化学変化し、遺伝情報の伝わり方が変化するためである（もちろん、細胞は修復機構を備えている）。どのような化学変化なのかを考えてみよう。

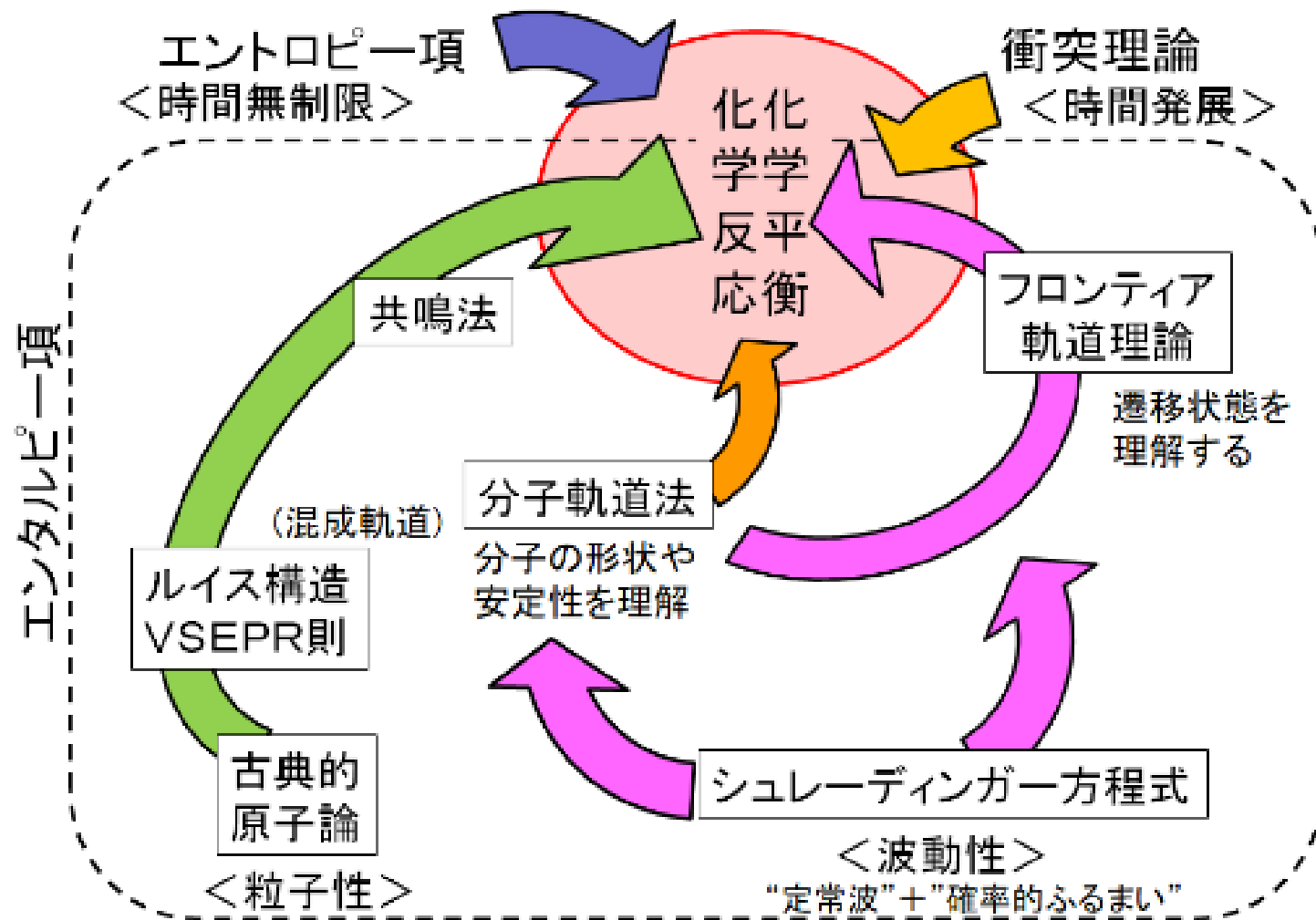


from いらすとや
<https://www.irasutoya.com/>



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

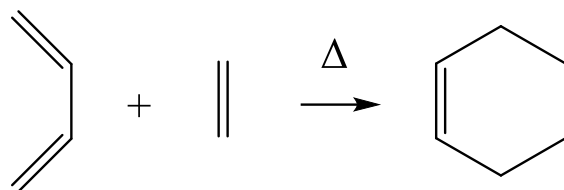


8.1 環化付加反応

π 共役系化合物はC=C結合をもつ化合物と付加反応して環状化合物をあたえる

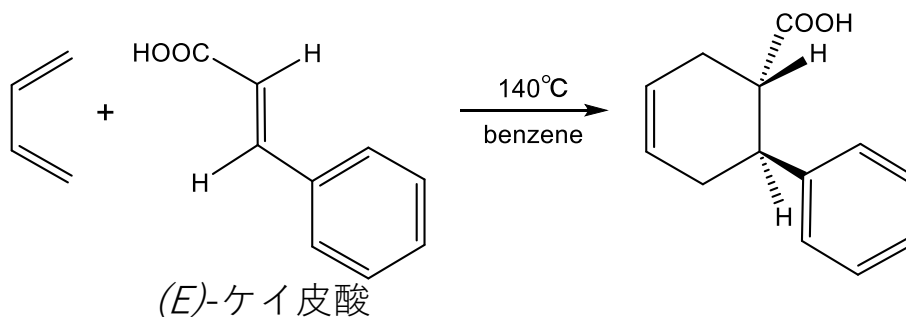
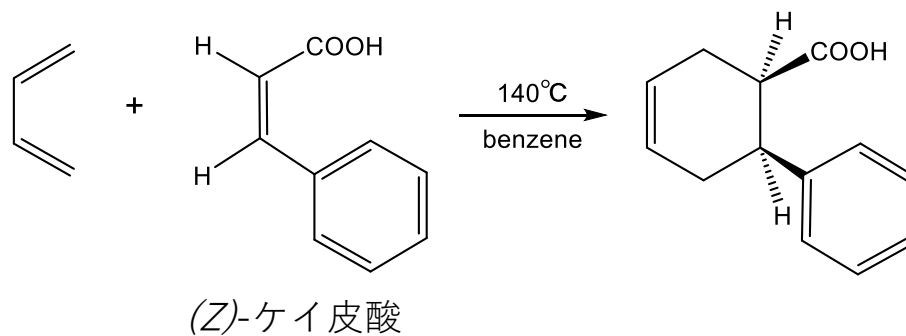
1,3-ブタジエンとエチレンの環化付加反応

物性化学ノート2025 図8-1



1,3-ブタジエンとケイ皮酸の環化付加反応

物性化学ノート2025 図8-3



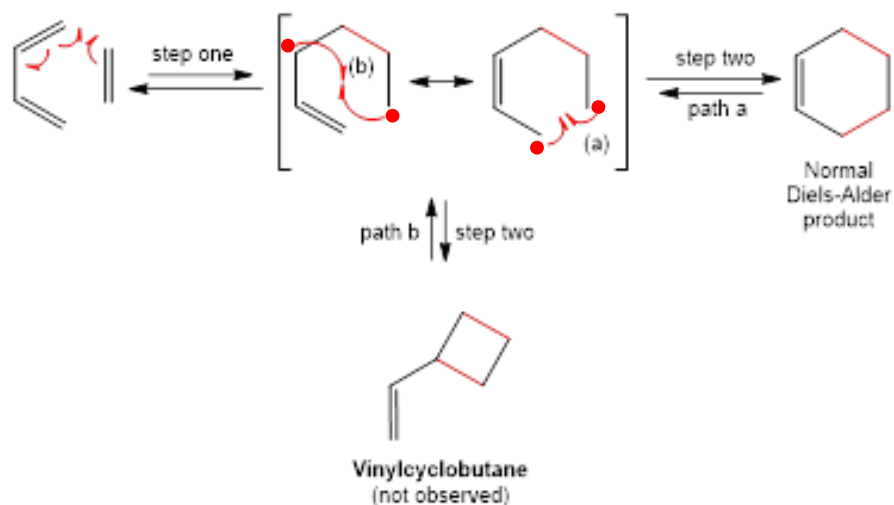
選択的に
生成物が
得られる

環化付加反応の反応機構

- ・ 4員環化合物はまったく生成しない
- ・ 幾何異性体の反応物に対応した生成物が選択的に得られる
- ・ 可逆である

反応中間体を仮定する場合

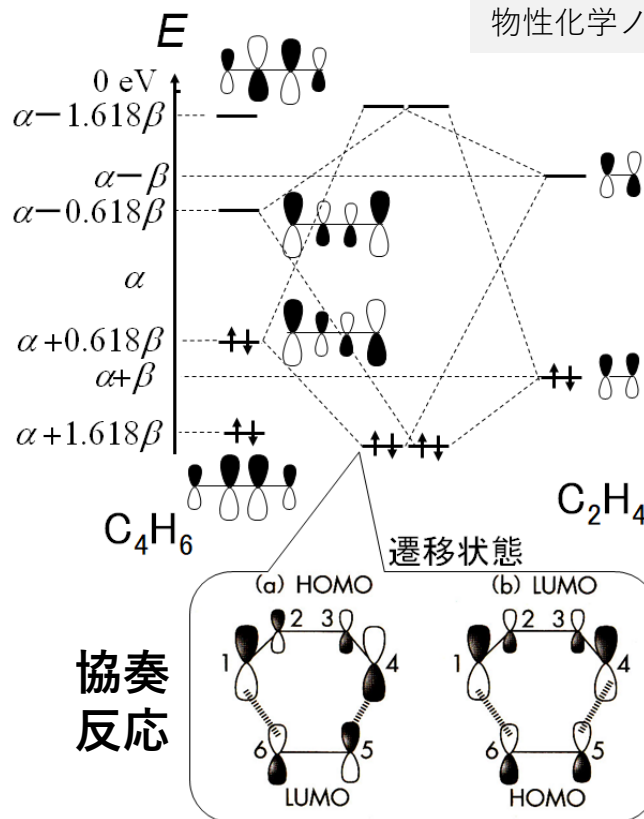
物性化学ノート2025 図8-2



実験結果を説明できない

遷移状態のみを仮定する場合

物性化学ノート2025 図8-4

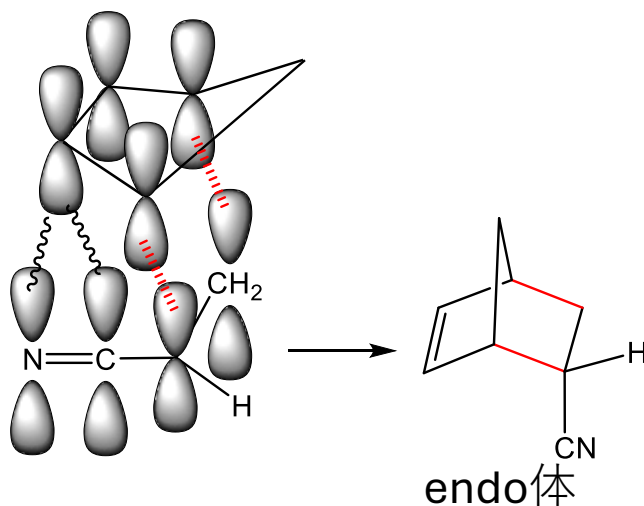
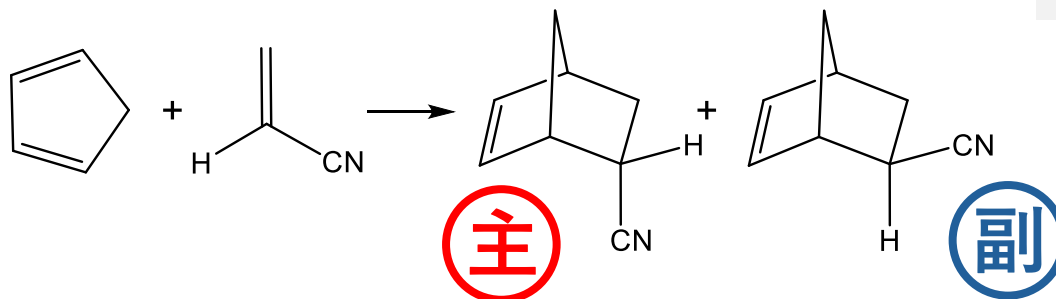


実験結果を説明できる
[4+2]環化付加反応

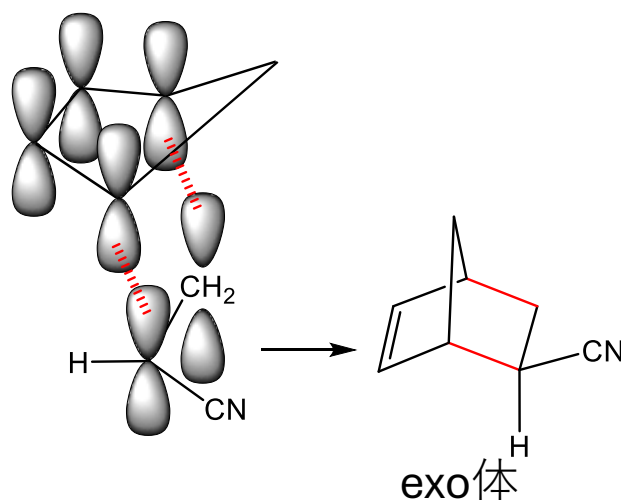
環化付加反応における幾何異性体の生成

シクロペンタジエンとアクリロニトリルとの付加反応

物性化学ノート2025 図8-5



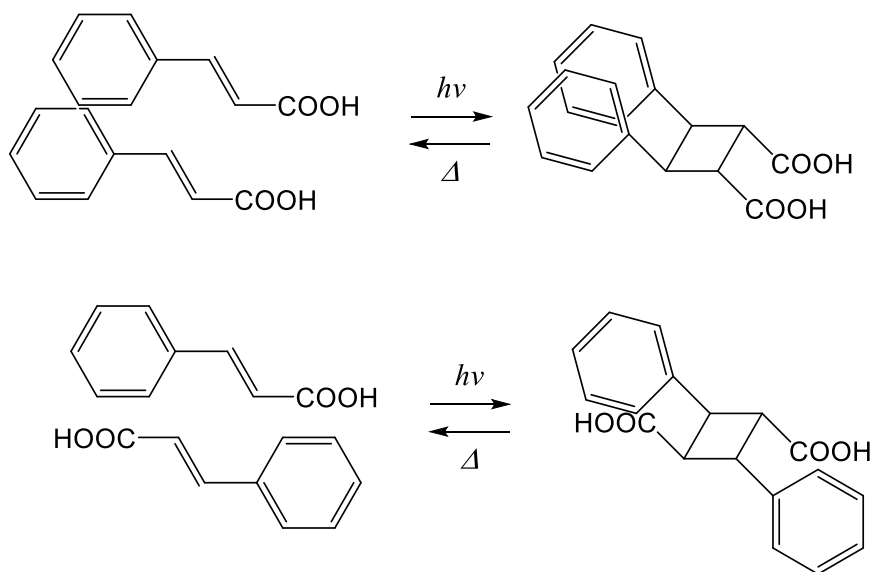
2次相互作用が有効
→ 安定な遷移状態
→ 反応が速く進行する



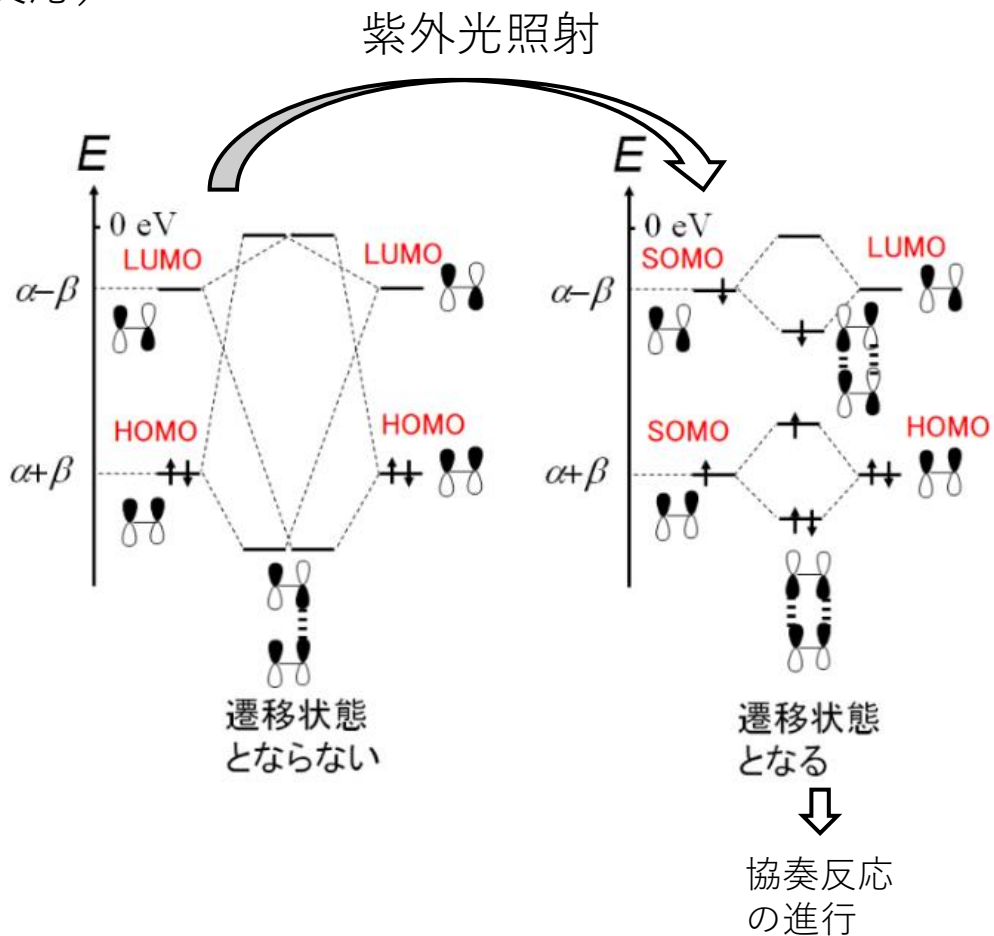
2次相互作用が効かない
→ やや不安定な遷移状態
→ 反応が遅く進行する

紫外光照射で進行する環化付加反応

ケイ皮酸の二量化反応（[2+2]環化付加反応）



物性化学ノート2025 図8-8

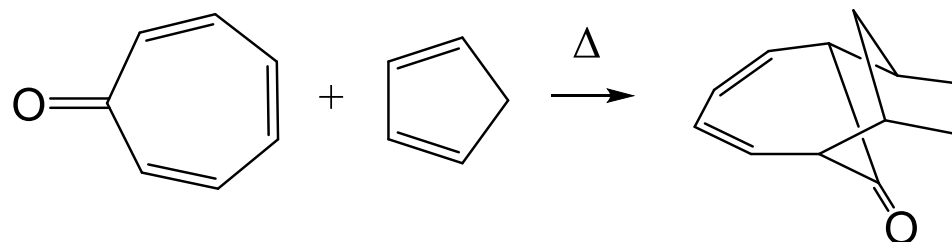


物性化学ノート2025 図8-9

環化付加反応の例

トロポンとシクロペンタジエンの[6+4]環化付加反応

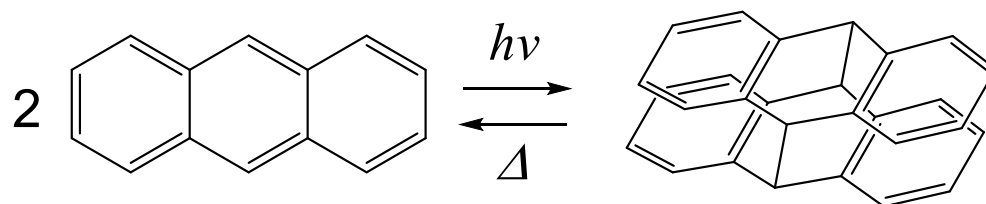
物性化学ノート2025 図8-6



熱許容・光禁制

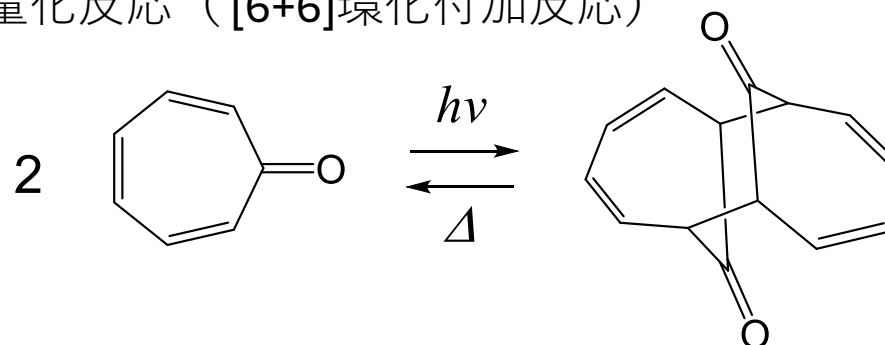
アントラセンの二量化反応（[4+4]環化付加反応）

物性化学ノート2025 図8-10



光許容・熱禁制

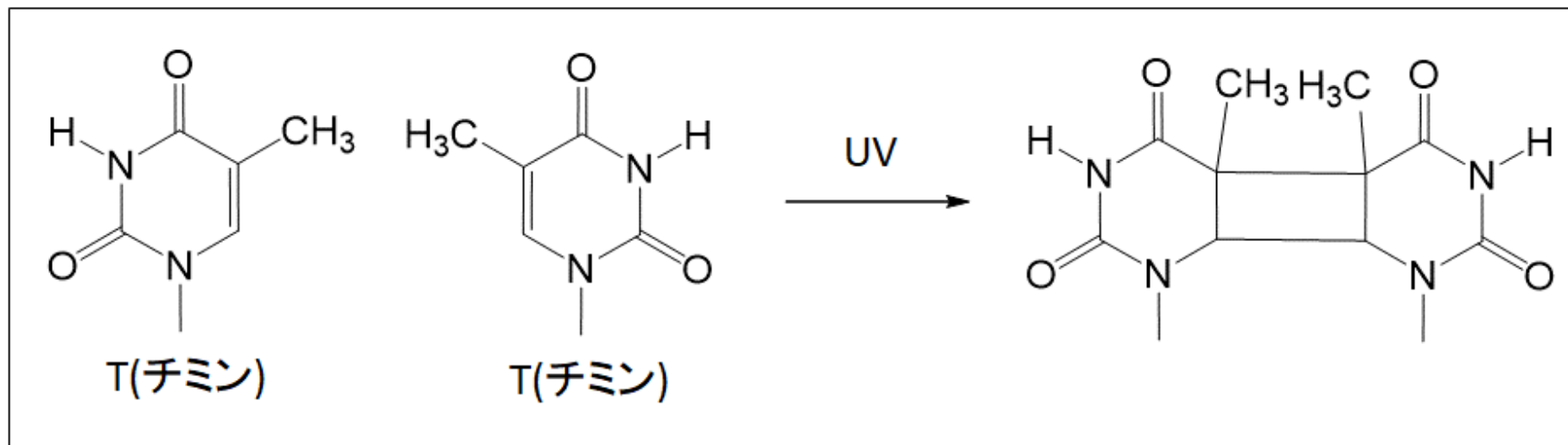
トロポンの二量化反応（[6+6]環化付加反応）



光許容・熱禁制

紫外光照射によるDNAの[2+2]環化付加反応

物性化学ノート2025 p.5欄外



読み飛ばし

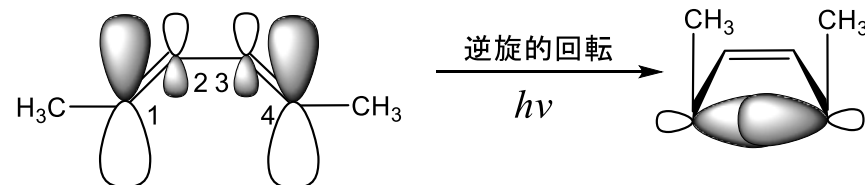
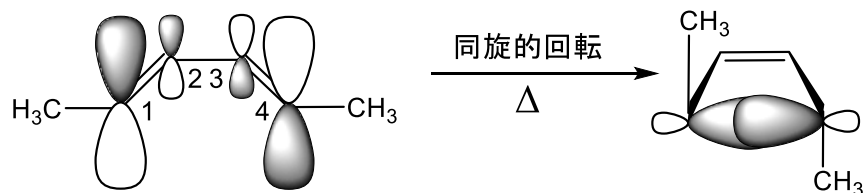
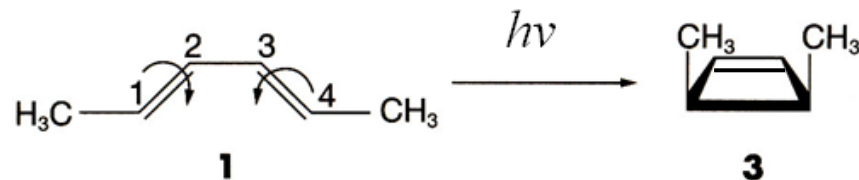
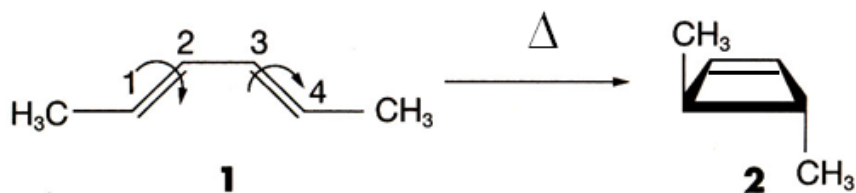
8.2 電子環状反応

π 共役系化合物は自身で反応して環状化合物をあたえる。

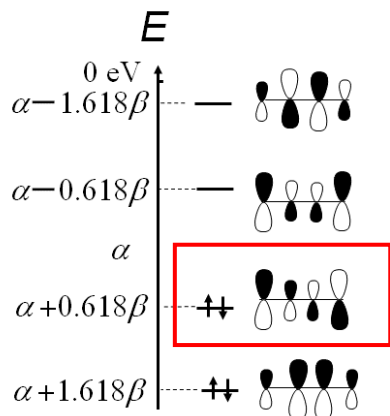
- ・加熱か紫外光照射かで選択的にそれぞれの幾何異性体をあたえる。
- ・可逆である

⇒ 協奏反応が進行

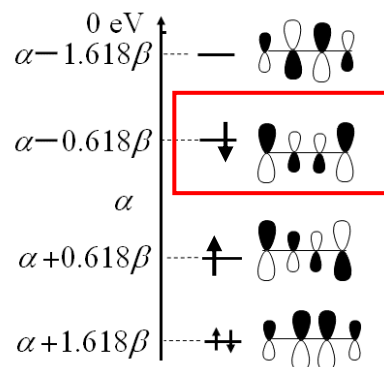
物性化学ノート2025 図8-11



物性化学ノート2025 図8-12



HOMOが
協奏反応
を支配



LUMOが
協奏反応
を支配

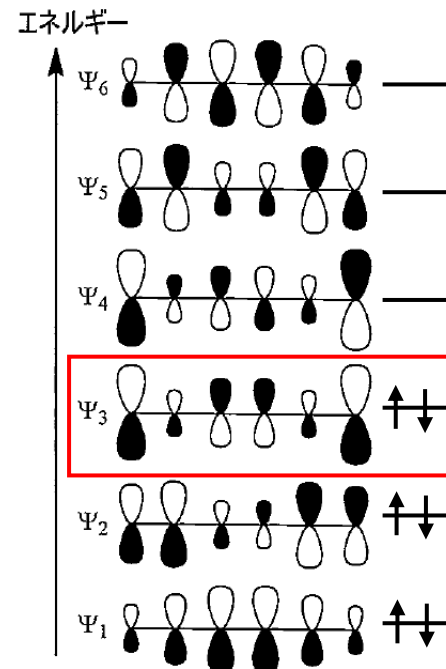
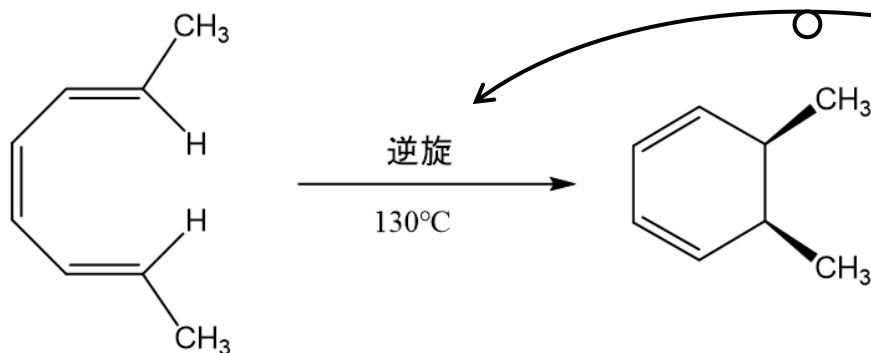
物性化学ノート2025 p.7欄外



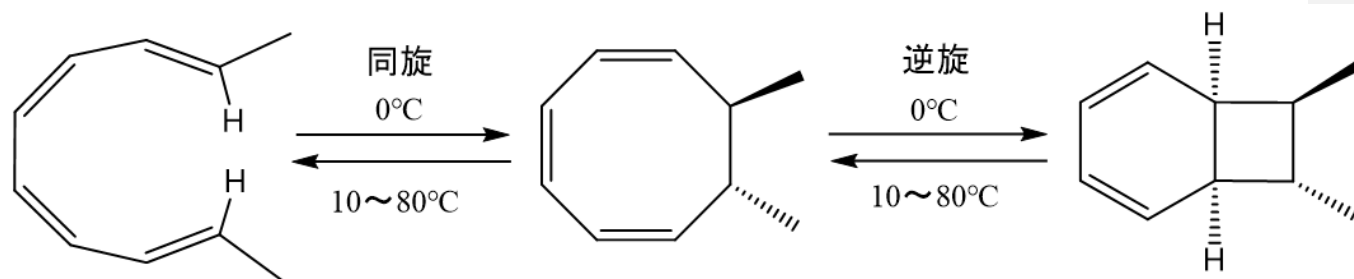
電子環状反応の例

物性化学ノート2025 図8-13

2,4,6-オクタトリエンの電子環状反応



2,4,6,8-デカテトラエンの電子環状反応

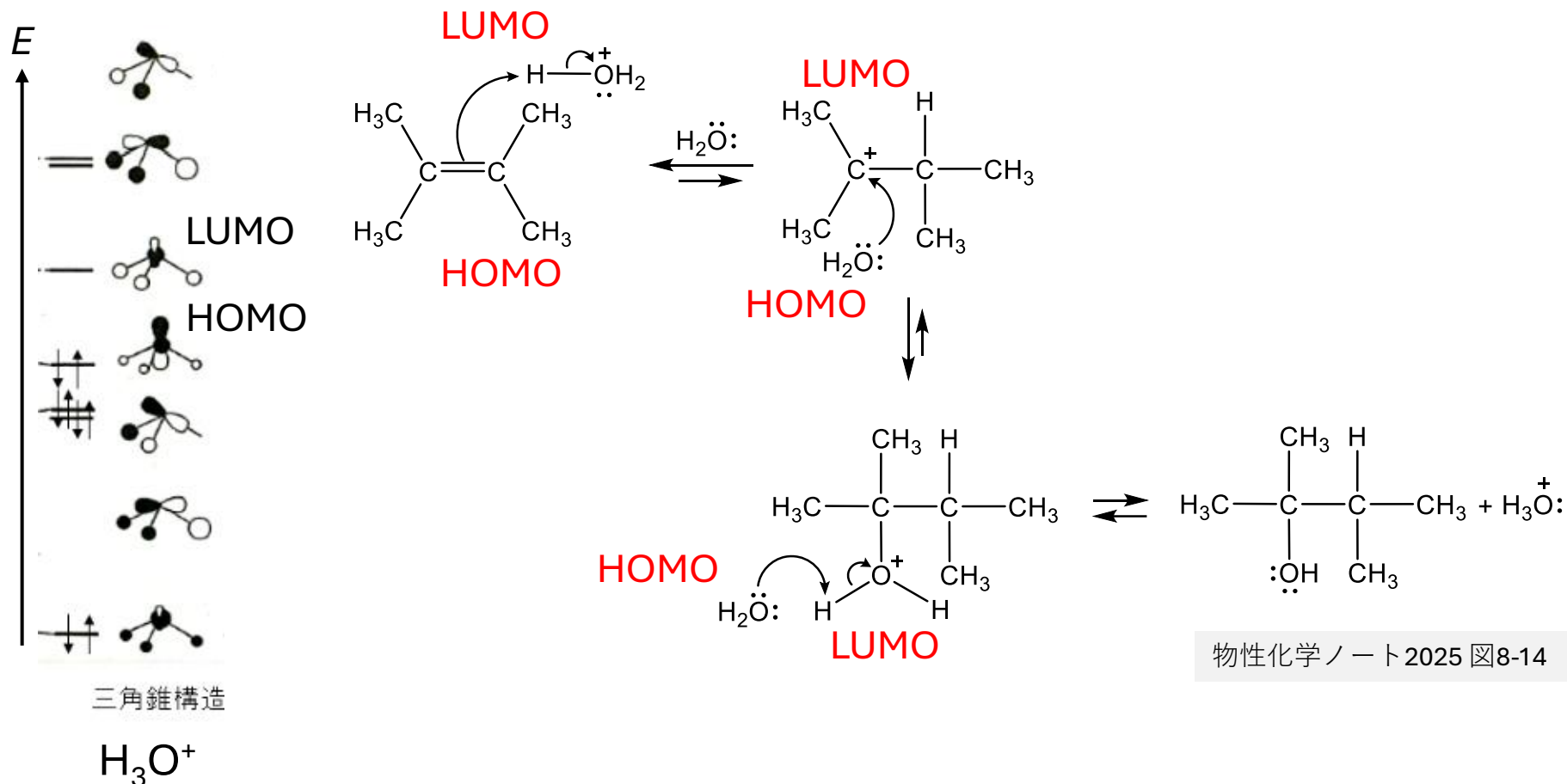


物性化学ノート2025 p.7欄外

8.3 様々な無機化合物とC=C結合との付加反応

水和反応・・・酸の存在下でオキソニウム H_3O^+ と付加反応

2,3-ジメチル-2-ブテンの水和反応

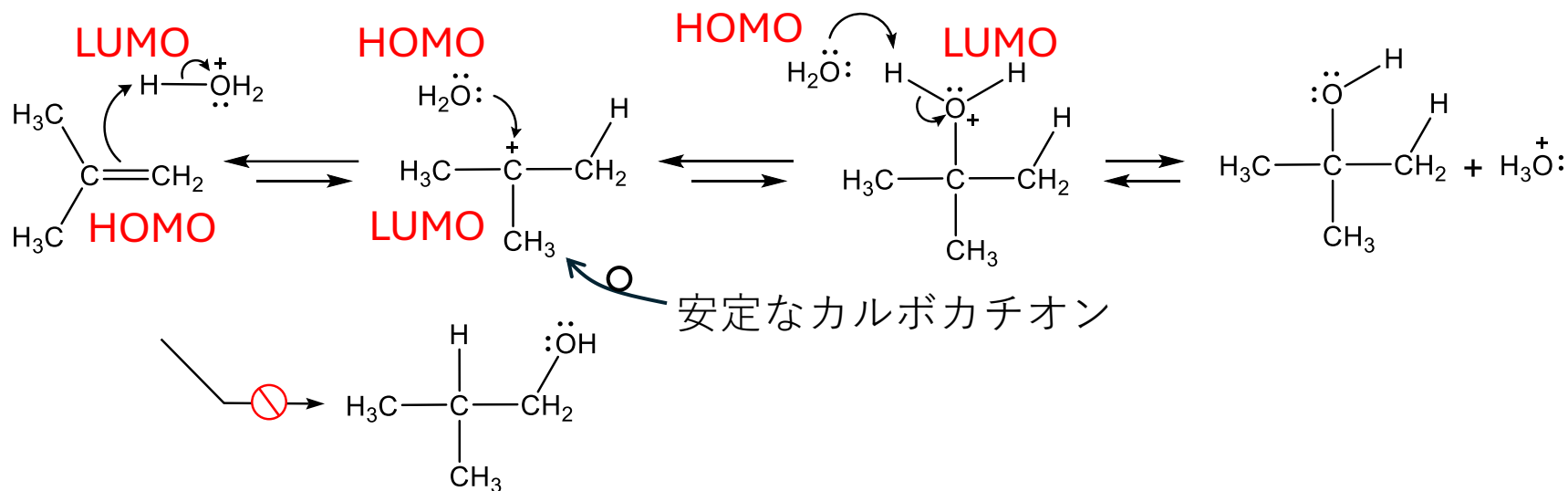


物性化学ノート2025 図8-14

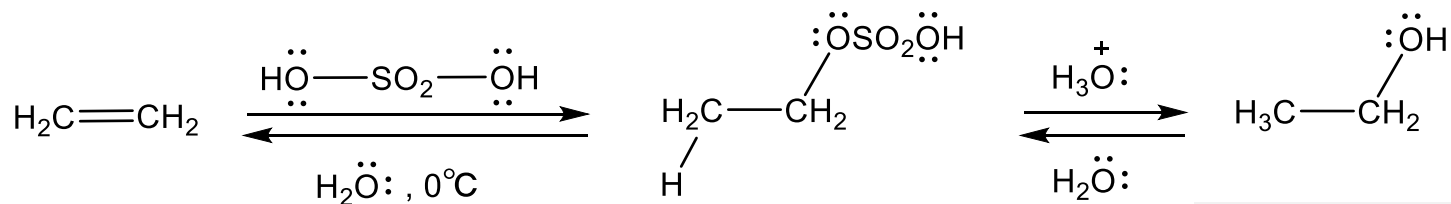
水和反応の続き

2-メチルプロペンの水和反応

物性化学ノート2025 図8-15



エチレンの水和反応（硫酸とエステルを形成して分解） ← 反応中間体としてカルボカチオンは生成しない

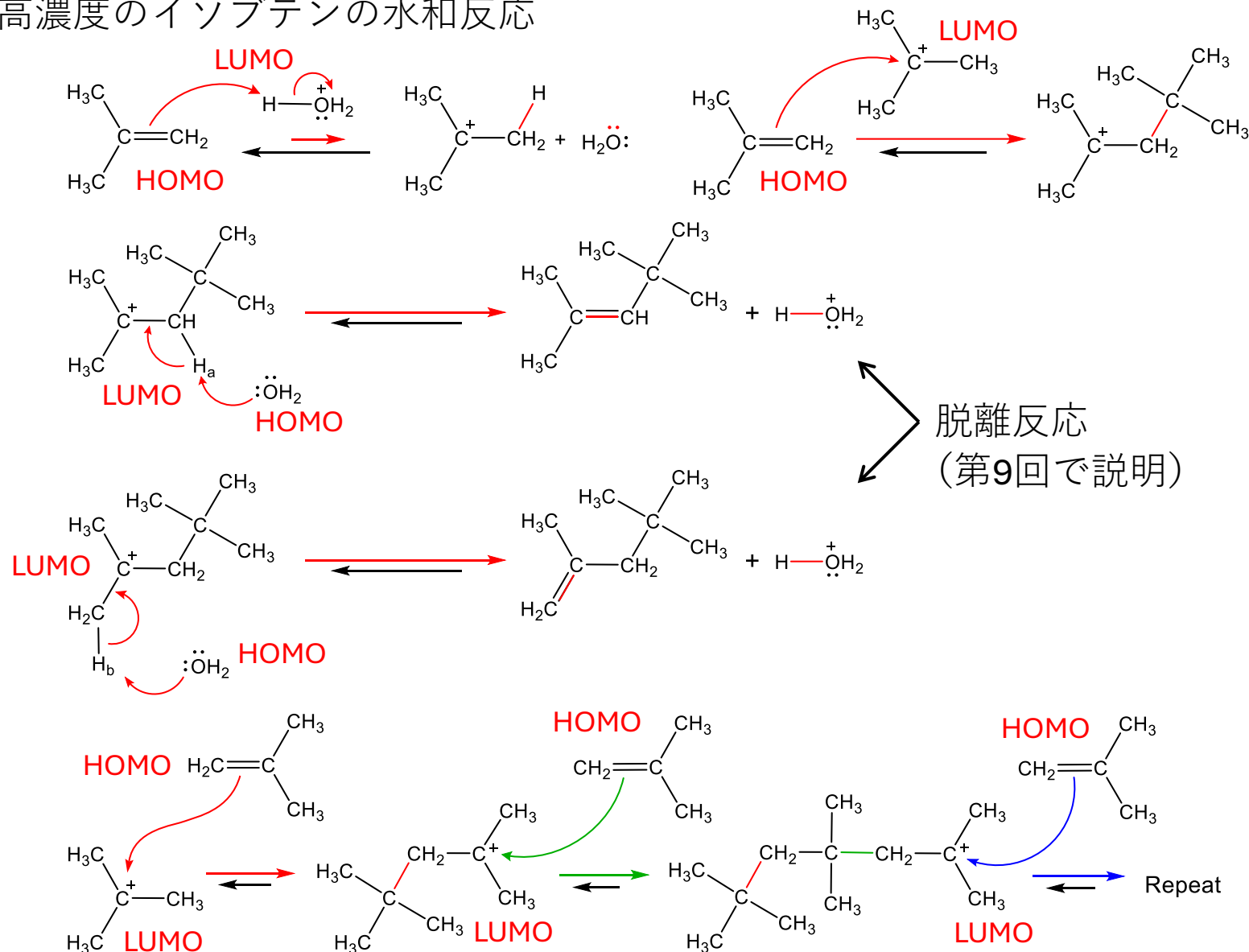


物性化学ノート2025 図8-16



二量化とカチオン重合

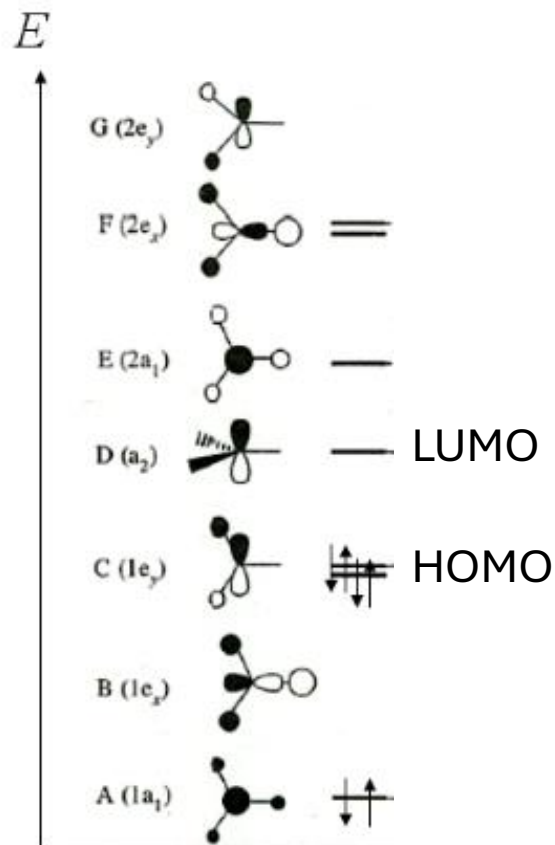
高濃度のイソブテンの水和反応



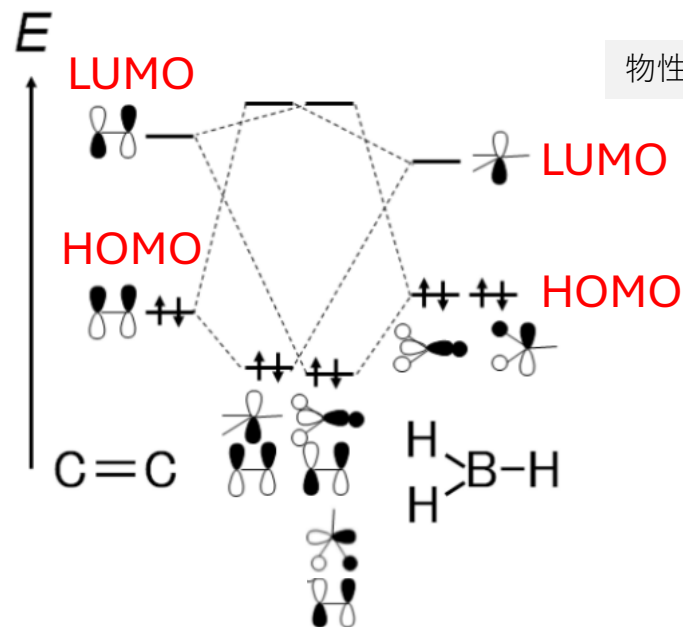
脱離反応
(第9回で説明)



ボランBH₃との付加反応

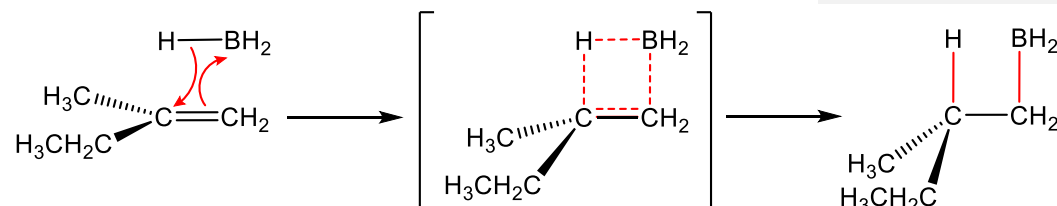


物性化学ノート2025 p.10欄外



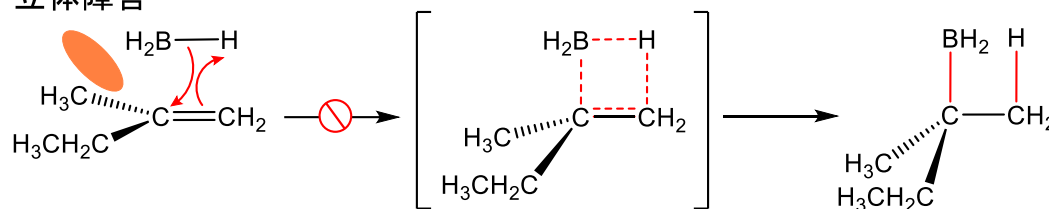
物性化学ノート2025 図8-21

協奏反応が進行

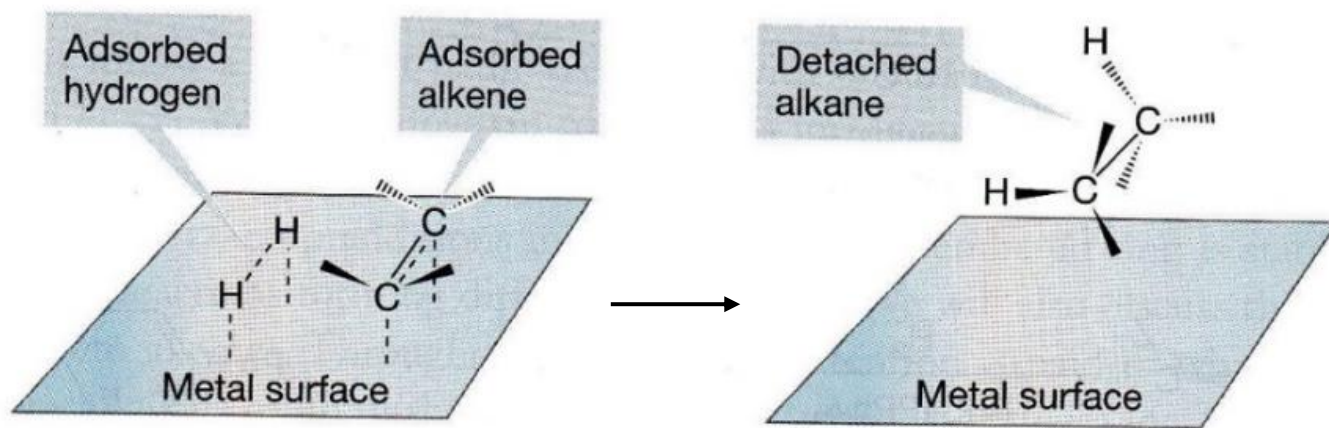
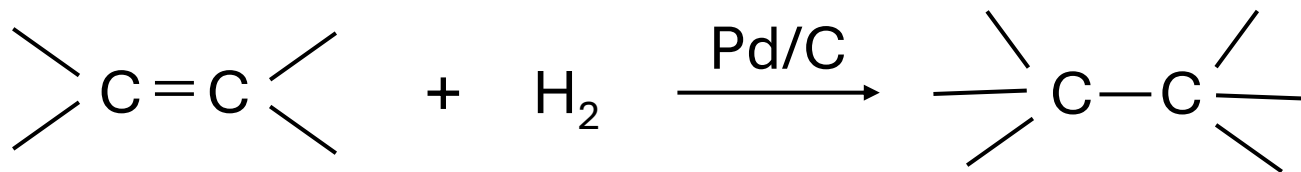


物性化学ノート2025 図8-22

立体障害



水素との付加反応

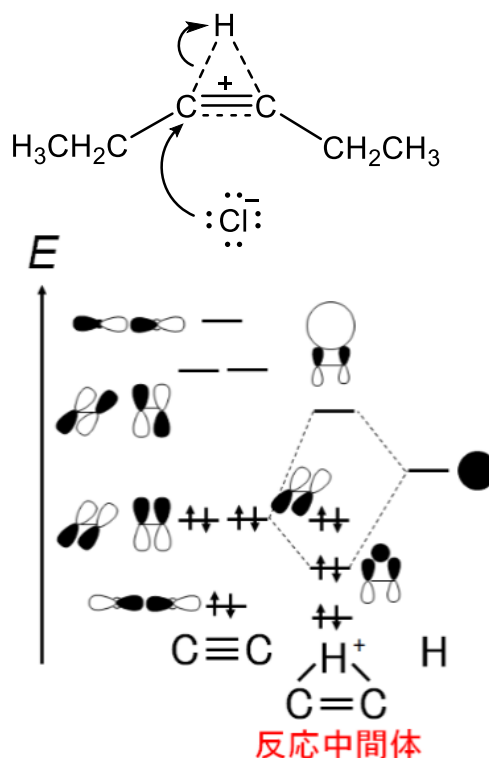
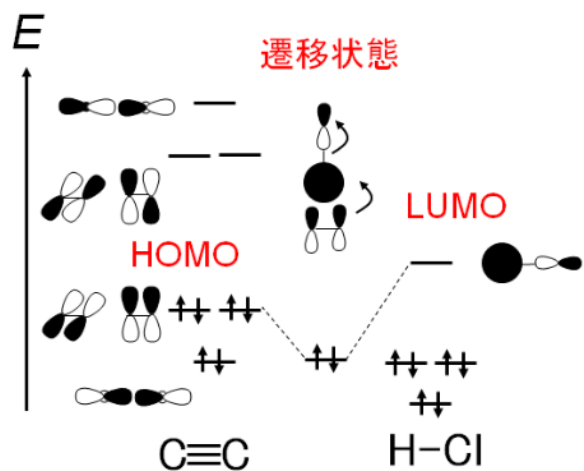
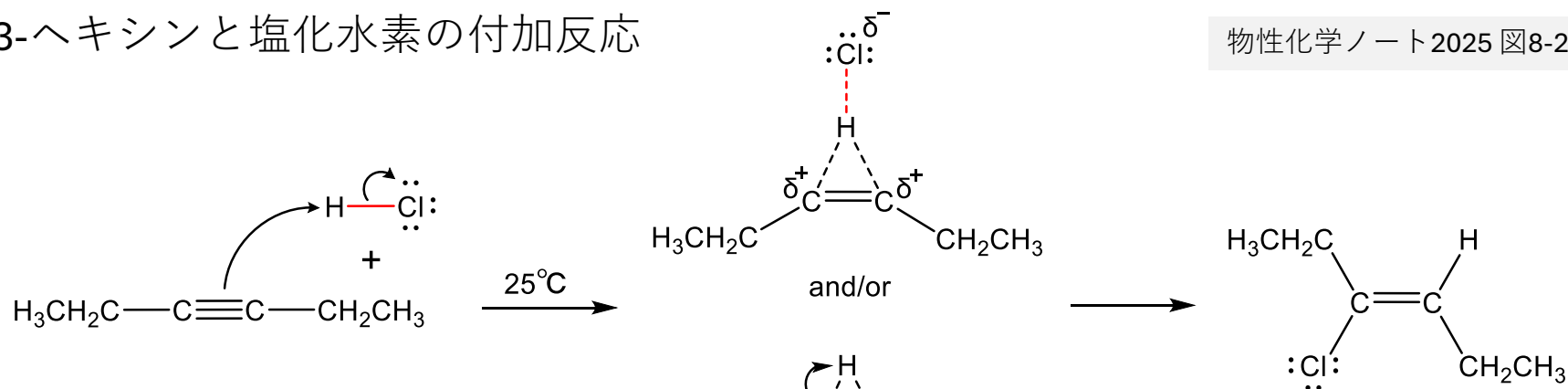


物性化学ノート2025 図8-24

8.4 C≡C結合の付加反応

3-ヘキシンと塩化水素の付加反応

物性化学ノート2025 図8-26



物性化学ノート2025 図8-25

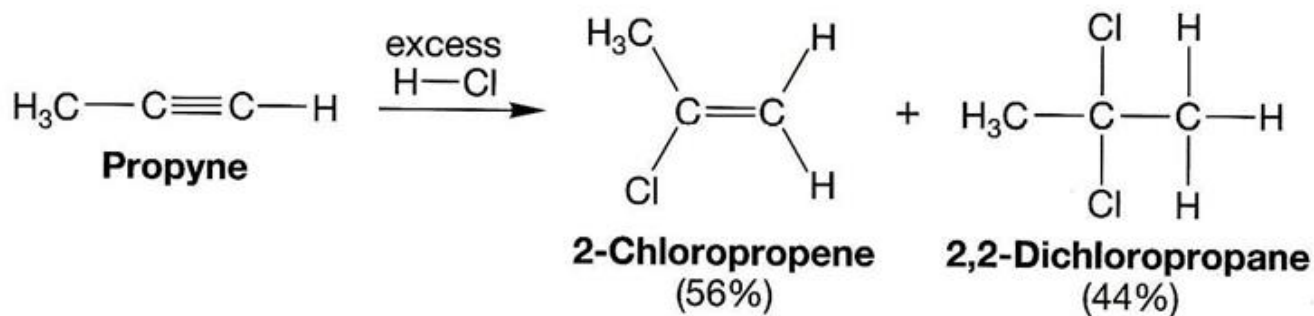
三員環プロトンニウムイオン



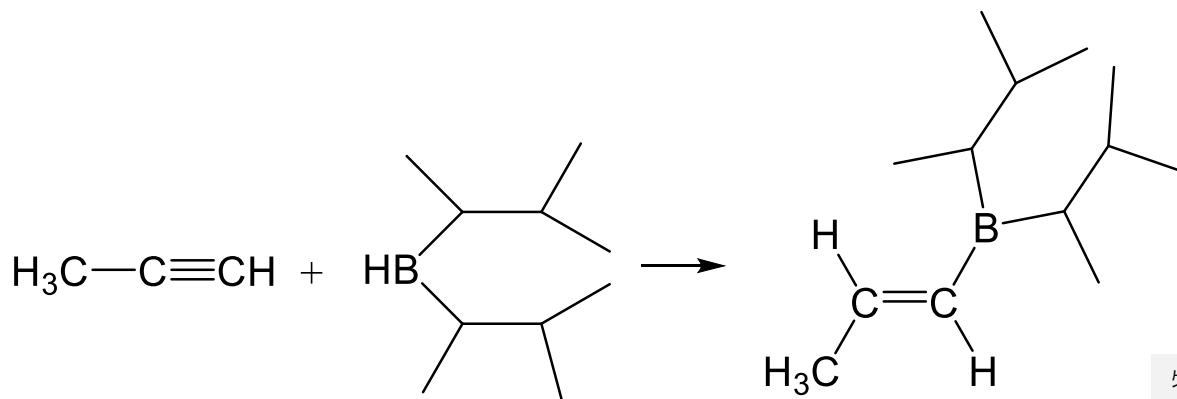
8.4 C≡C結合の付加反応の続き

塩化水素が過剰にあるときは、C≡C結合に対して2分子が付加反応する

物性化学ノート2025 図8-27

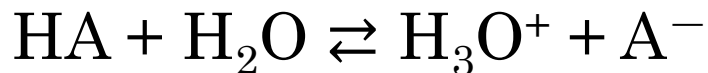


ビス(2-メチル-2-ブチル)ボランは、過剰でも、C≡C結合に1分子のみが付加反応する



物性化学ノート2025 図8-28

8.5 プロトン移動反応



酸解離平衡の平衡定数

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad \text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

プロトン移動反応の標準ギブス自由エネルギー

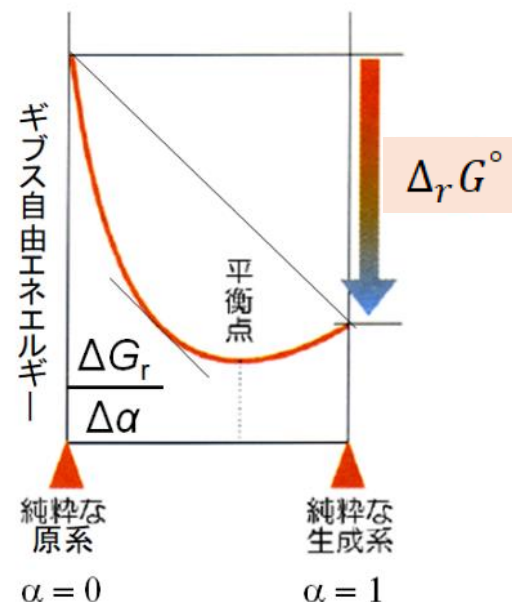
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a = \text{p}K_a \times RT \ln 10$$

(第1回で説明)



pKaが小さい（負の値にもなる）ほど強い酸である

物性化学ノート2025 p.14欄外



酸の強さの比較

例：ハロゲン化水素の酸の強さ

強 HI, HBr, HCl, HF **弱**

pKaの序列 $\text{HI} < \text{HBr} < \text{HCl} < \text{HF}$

例：16族の水素化物の酸の強さ

強 H_2Se , H_2S , H_2O **弱**

pKaの序列 $\text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$

高周期になるほど原子径が大きい

→ H原子との結合距離が長い

→ H^+ が解離するのに必要なエネルギーが小さい

例：第2周期の原子と水素原子が結合した官能基の酸の強さ

強 HF , CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ **弱**

ハロゲンに近い原子ほど電気陰性度が大きい

→ H^+ が解離するのに必要なエネルギーが小さい

つまり、陰イオンが安定化しやすい

pKaの序列 $\text{HF} < \text{CH}_3\text{OH} < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{CH}$

陰イオンの
安定性の序列 $\text{F}^- > \text{CH}_3\text{O}^- > (\text{CH}_3)_2\text{N}^- > (\text{CH}_3)_3\text{C}^-$

酸の強さは周囲環境で変化する

気相中でのアルコールの酸の強さ

強 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OH **弱**

陰イオンの
安定性の序列 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$

陰イオン $\text{C}-\text{O}^-$ の2p軌道(HOMO)と隣接のメチル基のLUMOとが重なり合って、 $\text{C}-\text{O}^-$ のHOMOがより安定化される

水溶液中でのアルコールの酸の強さ

強 CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ **弱**

陰イオンの
安定性の序列 $\text{CH}_3\text{O}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$

陰イオン $\text{C}-\text{O}^-$ の周囲にメチル基が多いほど水和しにくくなる

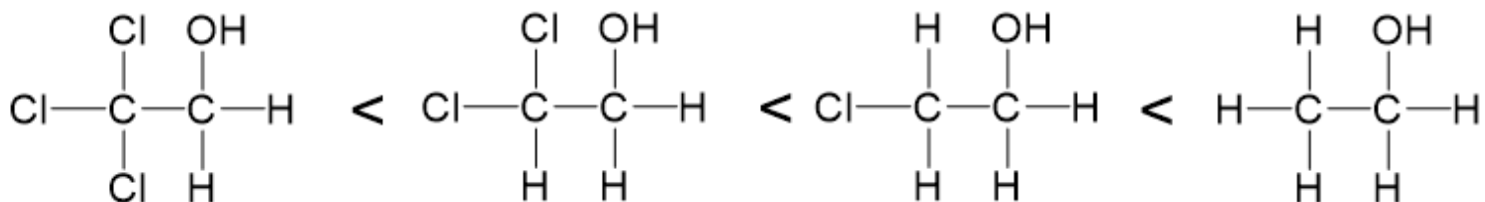
誘起効果

例：ハロゲンを含むアルコールの水溶液中での酸の強さ

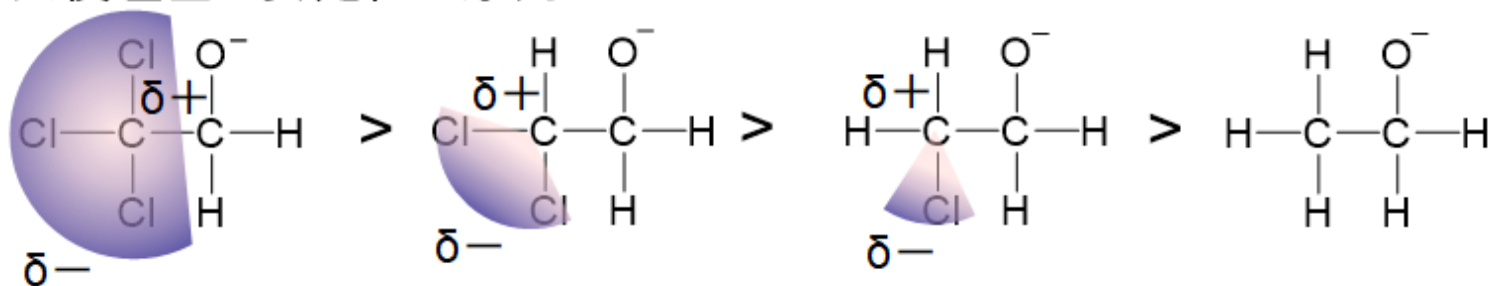
強 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ **弱**

pKaの序列

物性化学ノート2025 図8-29



共役塩基の安定性の序列

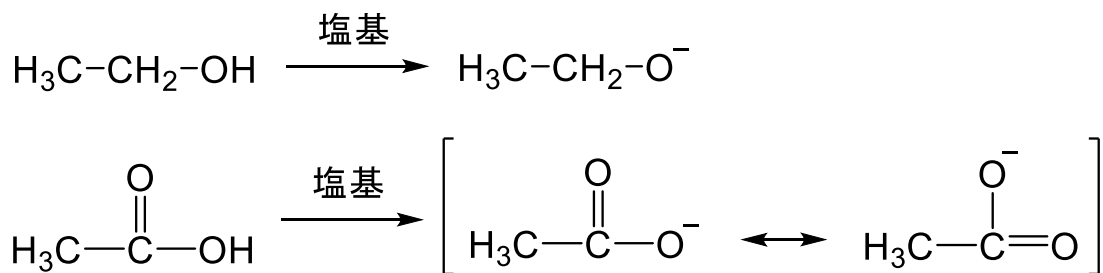


C-Cl結合がもつ分極がつくる電場がC-O⁻の周囲に形成され、それにより負電荷が安定化される

共鳴による陰イオンの安定化

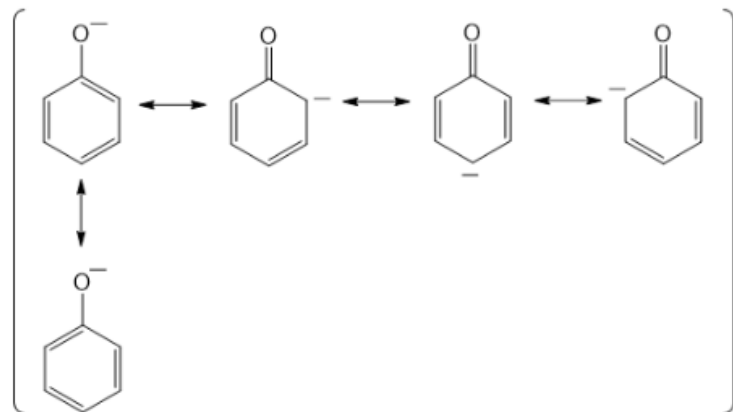
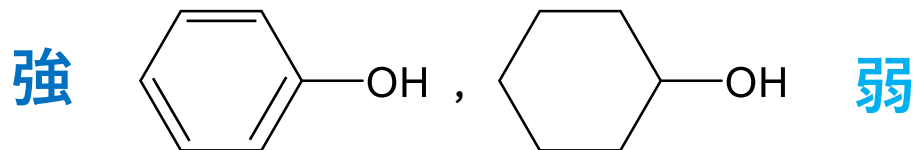
例：酢酸とエタノールの酸の強さ

強 CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ **弱**



物性化学ノート2025 図8-30

例：シクロヘキサノールとフェノールの酸の強さ



物性化学ノート2025 図8-31

軌道の結合による酸の強さの比較

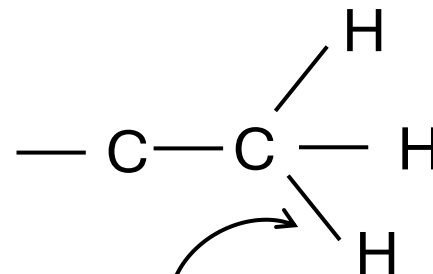
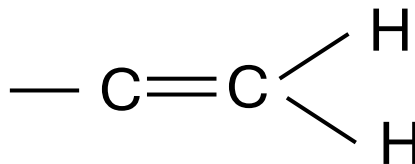
例：エタン C_2H_6 ，エチレン C_2H_4 ，アセチレン C_2H_2 の水中での酸の強さ

強 C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 弱



2s軌道の寄与が大きい

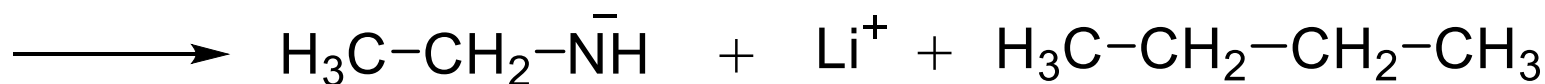
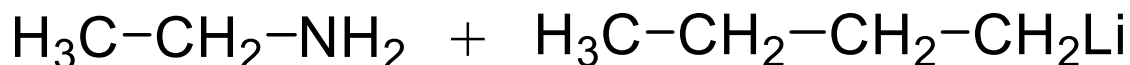
⇒ 分子軌道のエネルギーが低くC原子側に電子が偏る
→ H^+ が解離するのに必要なエネルギーが小さい



2s軌道の寄与が小さい

プロトン移動反応のしやすさは、反応物自身の酸の強さのみで決まるのではなく、反応相手の化合物との相対的な酸の強さで決まる。

例：酸となるアミン類



今回のチェックリスト

- π 共役系の化合物と $C=C$ 結合をもつ化合物は、可逆的に付加反応して環状化合物となる（[a] 反応とよぶ）。反応物によって、加熱して反応が進行するが紫外線照射では反応が進行しない組み合わせ（熱許容・光禁制とよぶ）と、その逆の組み合わせ（熱禁制・光許容）とがある。これらはフロンティア軌道理論により、2つのC原子で同時に分子軌道どうしを強め合う重ね合わせ（協奏反応とよぶ）として理解される。
- π 共役系の化合物は、それ自身でも環状化合物に可逆的に異性化する（[b] 反応とよぶ）。協奏反応であり、熱許容・光禁制の反応での生成物と、熱禁制・光許容の反応での生成物とは、[c] 異性体となる。
- $C=C$ 結合や $C\equiv C$ 結合の付加反応では、生成物の構造や反応速度測定の実験結果から、反応物に依存して反応機構が、[d] 体を経る経路、もしくは[d] 体を経ずに遷移状態のみを経る経路とで異なることが知られている。
- プロトン移動反応における酸の強さ（酸性度とよぶ）は、 pK_a が[e] いほど増す。その序列は、①原子径、②電気陰性度、③共役塩基の陰イオンの安定性（共鳴、芳香族性、軌道の結合、誘起効果）、④溶媒和、のいずれか、もしくは、それらを複合させて説明される。