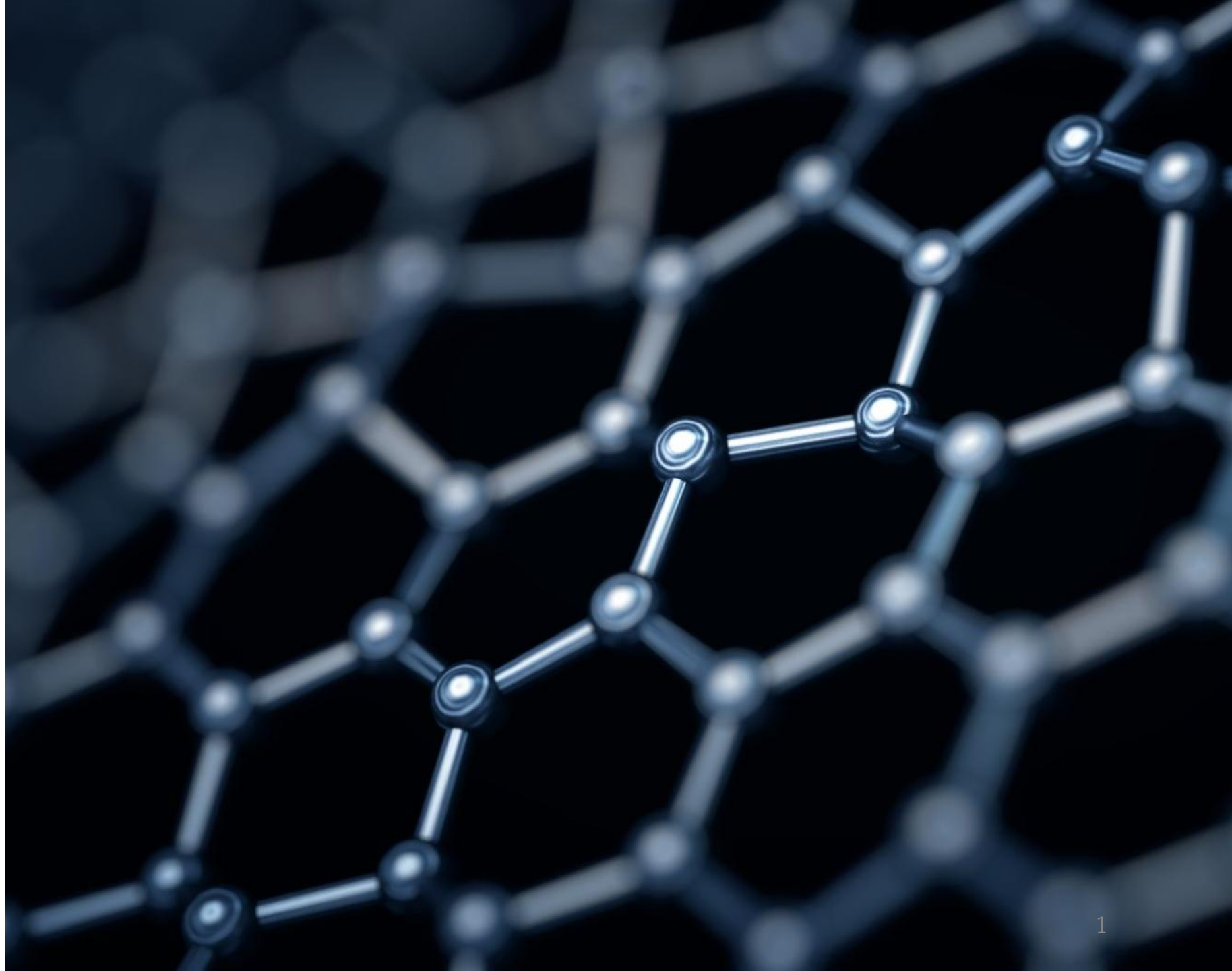


2022年秋学期

化学2 (K2)

第8回目

2022年11月16日(水)



本日の目標

★有機化学反応にはどのような種類があるか？

有機化学反応 = 電子の動きによる物質の変化

有機化学反応にはどのような種類があるだろう？

- ラジカル反応とイオン反応
- 求核反応と求電子反応
- 置換反応と付加(脱離)反応
- 発熱反応と吸熱反応

ラジカルの化学反応

有機化学反応はどのように進むのだろう？

- 活性化エネルギーとは？
- どうすれば反応速度が速くなる？
- 速度論支配と熱力学支配

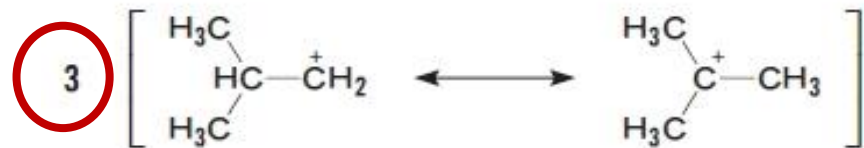
前回の復習

★ 分子の中の電子の偏りが分子に与える影響を理解する

- 結合電子が電気陰性度の高い原子側に偏って分布することを という
- 原子間の電気陰性度の差によって、電荷に部分的偏りが生まれることを という
- 分子の形は同じだが、電子の配置のみが異なる構造を という
- 分子は共鳴構造をとれるとき、安定性が くなる
- 分子は、電子が(局在化・非局在化) しているときに安定性が高くなる
- 単結合と二重結合が交互に連なる構造を 構造といい、安定性は くなる

前回の復習

1. 共鳴構造式として誤っているのはどれか？



本日の内容

①有機化学反応にはどのような種類があるだろう？

- ラジカル反応とイオン反応
- 求核反応と求電子反応
- 置換反応と付加(脱離)反応
- 発熱反応と吸熱反応

②有機化学反応はどのように進むのだろう？

- 活性化エネルギーとは？
- どうすれば反応速度が速くなる？
- 速度論支配と熱力学支配

③ラジカルの化学反応

有機化学反応にはどのような種類があるか？

- ラジカル反応とイオン反応

…電子がいくつ動いたか？

- 求核反応と求電子反応

…反応剤がどのように基質を攻撃したか？

- 置換反応と付加(脱離)反応

…反応の前後でどのような変化が起こったか？

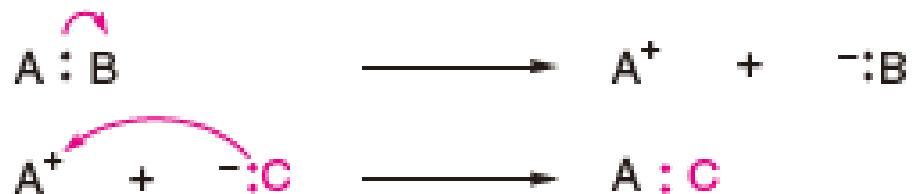
- 発熱反応と吸熱反応

…反応に伴う物質のエネルギー変化は？

イオン反応とラジカル反応

⇒ 電子がいくつ動いたか？

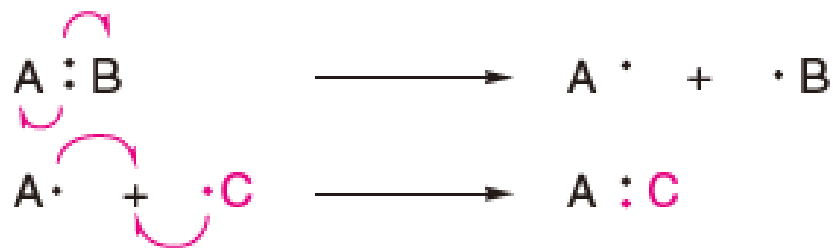
(a) イオン反応：二電子移動による反応



電子対で電子が移動

 両かぎ矢印(二電子移動)で表記

(b) ラジカル反応：一電子移動による反応



電子が1こずつ移動

 片かぎ矢印(一電子移動)で表記

ヘテロリシスとホモリシス～開裂の種類～

(a) **ヘテロリシス**(イオン開裂, 不均等開裂)



+の電荷をもったもの
→ **カチオン**



-の電荷をもったもの
→ **アニオン**

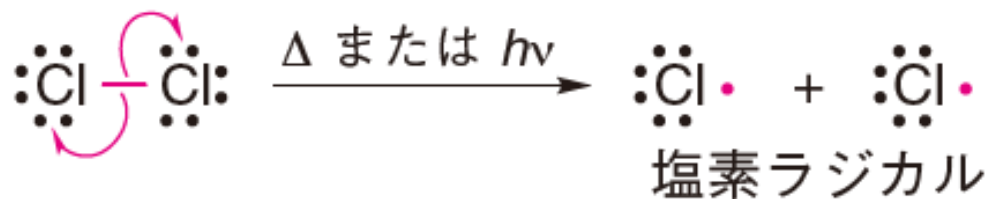


(b) **ホモリシス**(ラジカル開裂, 均等開裂)



不対電子をもったもの
→ **ラジカル**

ラジカルについて



$h\nu$: 光エネルギー, Δ : 熱エネルギー

原子はオクテット則を満たすと安定



塩素ラジカルの最外殻電子は7こ



とにかくあと1つ電子が欲しい!



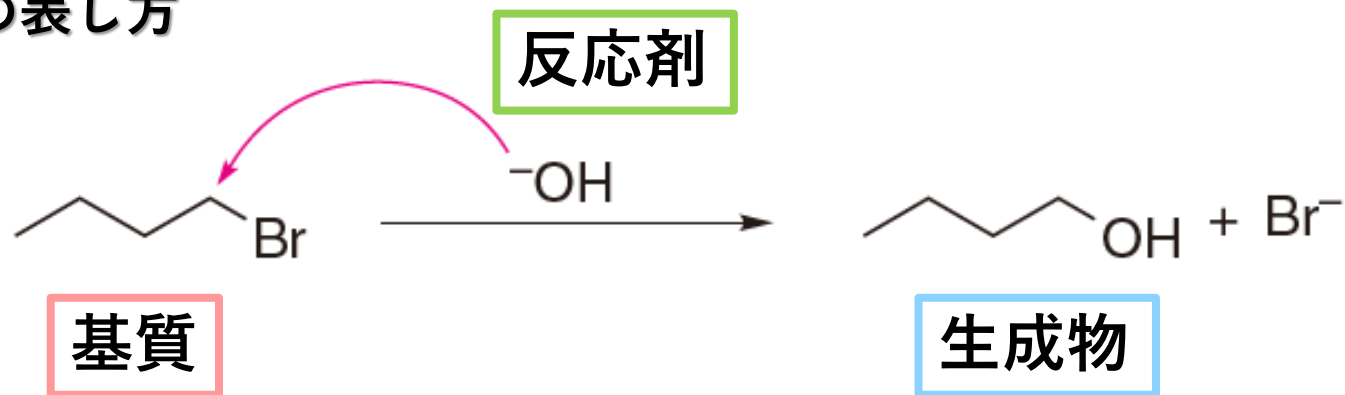
反応性 大!!

ラジカルは、反応性が極めて高く、不安定である

求核反応と求電子反応

…反応剤がどのように基質を攻撃したか？

有機化学反応の表し方



反応剤

攻撃

基質

アニオン
(孤立電子対/ローンペアを持つ分子)
= 電子が豊富

カチオン
= 電子が不足

電子が不足している
部位をもつ

電子が豊富な
部位をもつ



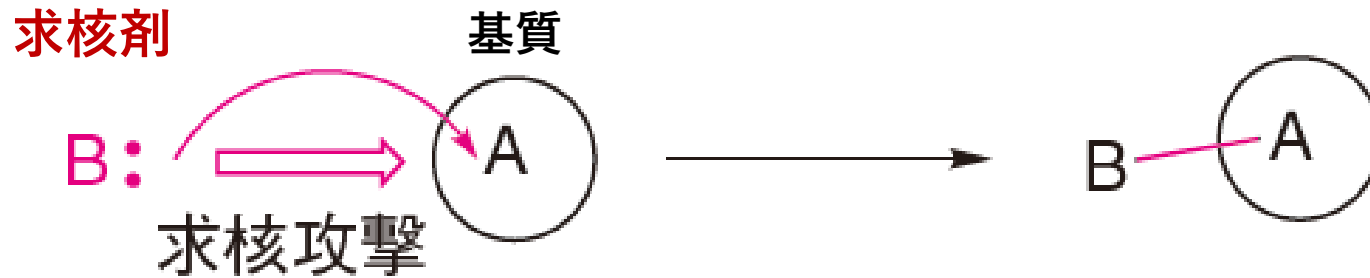
求核反応



求電子反応

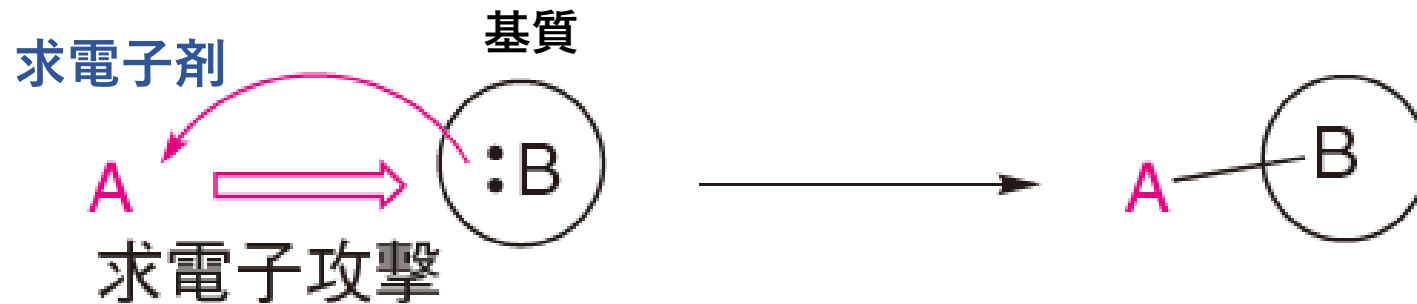
求核反応と求電子反応

求核反応



※
電子の動きを表す矢印は、
電子が多い方から少ない
方へ描くルールである。

求電子反応



求電子反応では、
基質から反応剤へ矢印を
描くことになるので注意

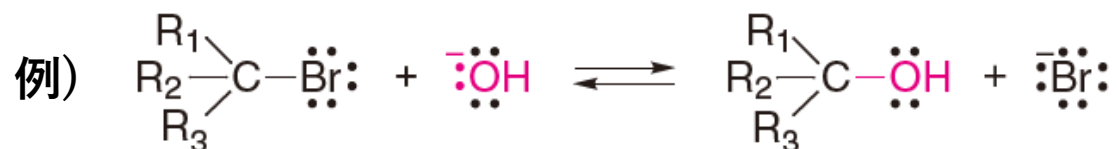
置換反応と付加(脱離)反応

…反応の前後でどのような変化が起こったか？

置換反応



AとBが置き換わる反応

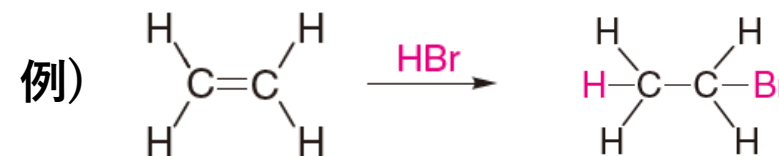


付加(脱離)反応

不飽和結合にAとBがくっつく

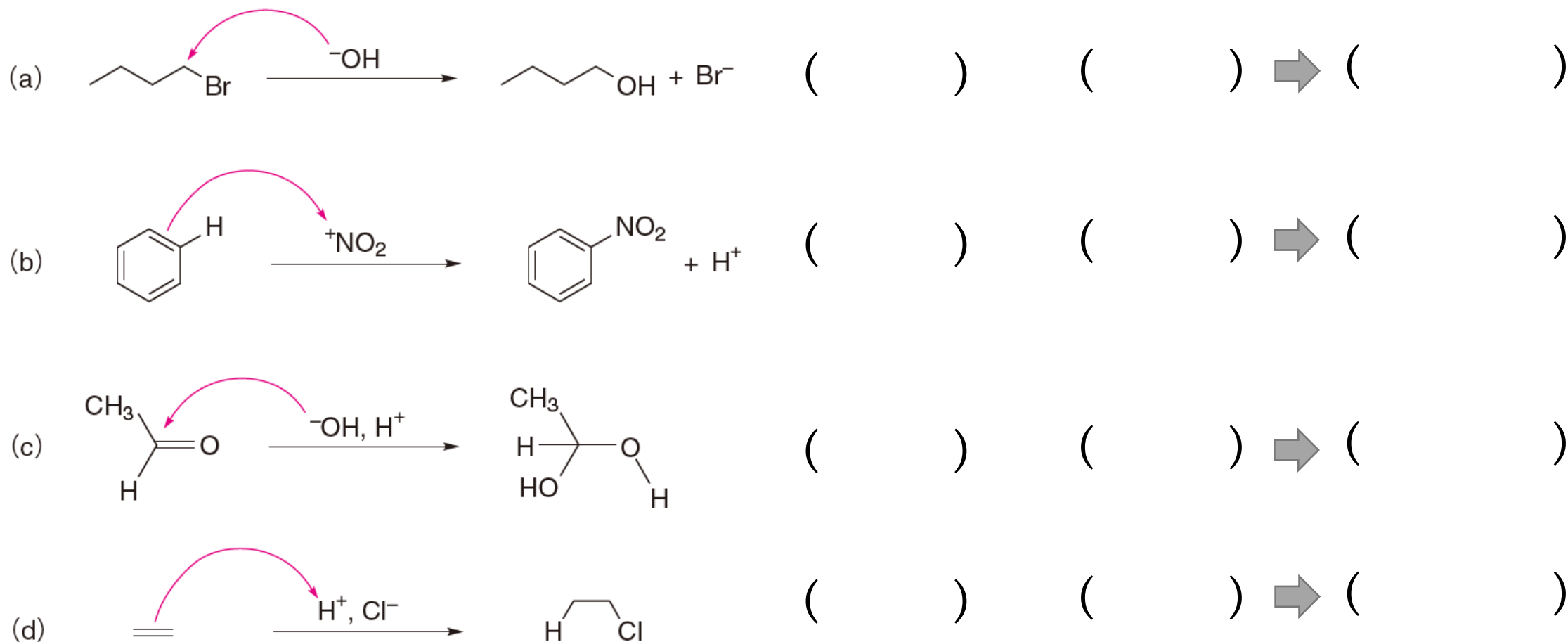


AとBが外れて不飽和結合ができる



求電子/求核 & 置換/付加

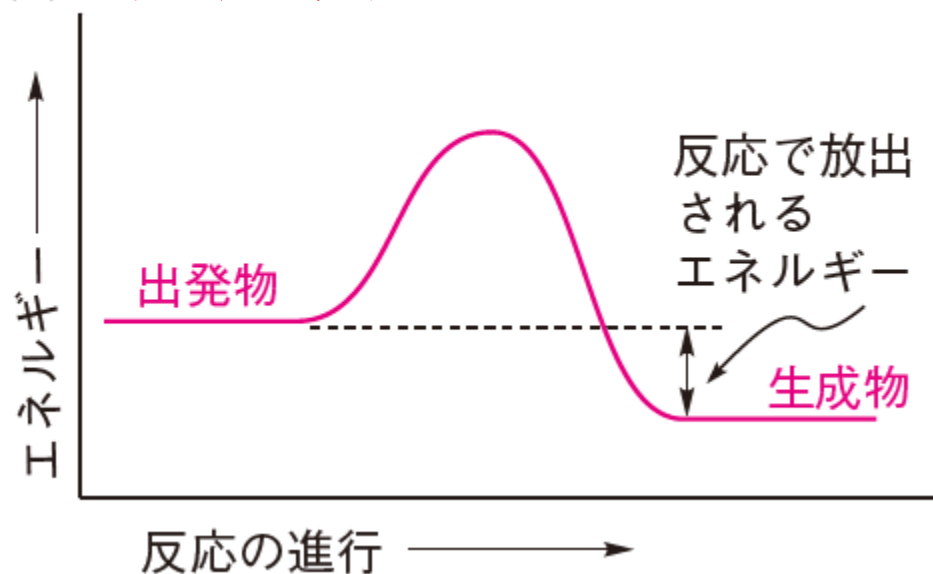
Q. 次の反応を分類してみよう



発熱反応と吸熱反応

…反応に伴う物質のエネルギー変化は？

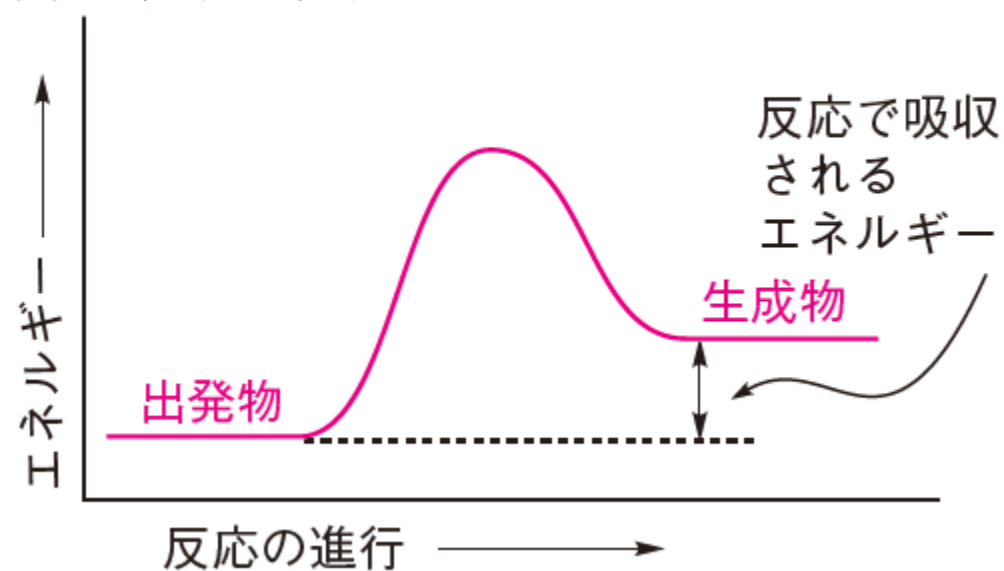
(a) 発熱反応



出発物のエネルギー > 生成物のエネルギー

物質が安定化する方向へ進む反応

(b) 吸熱反応



出発物のエネルギー < 生成物のエネルギー

物質が不安定化する方向へ進む反応

本日の内容

①有機化学反応にはどのような種類があるだろう？

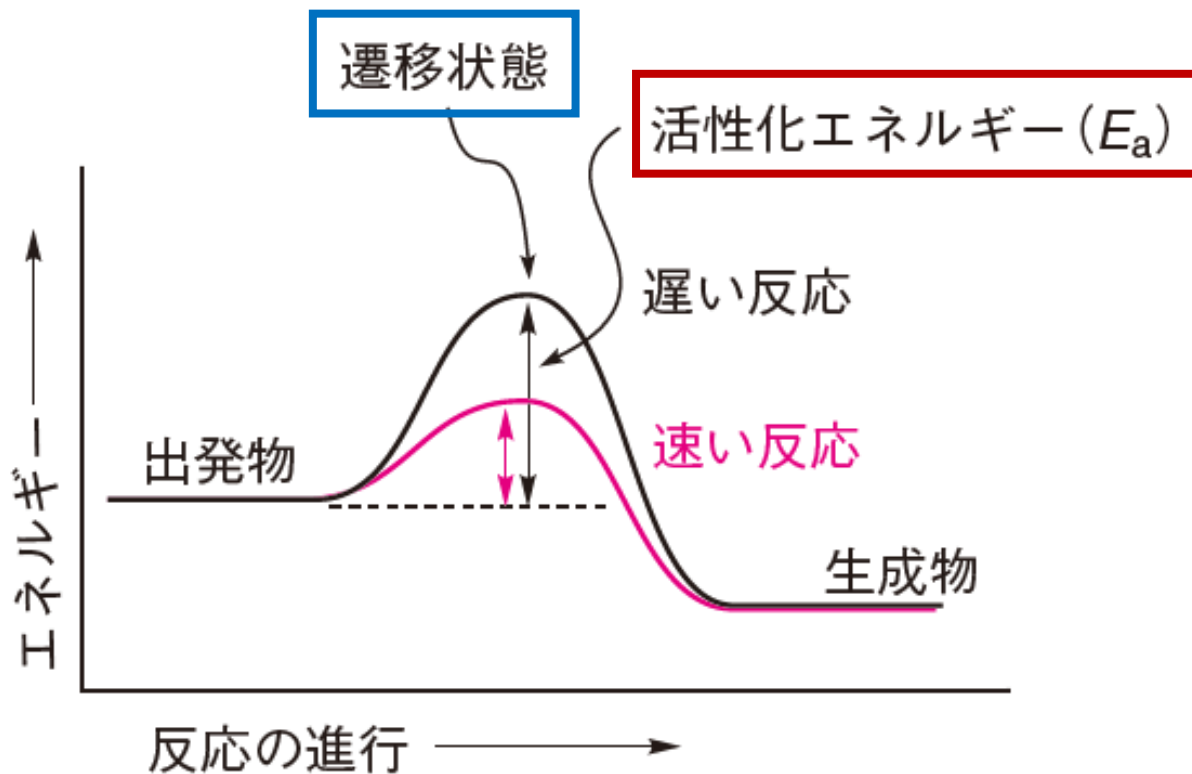
- ラジカル反応とイオン反応
- 求核反応と求電子反応
- 置換反応と付加(脱離)反応
- 発熱反応と吸熱反応

②有機化学反応はどのように進むのだろう？

- 活性化エネルギーとは？
- どうすれば反応速度が速くなる？
- 速度論支配と熱力学支配

③ラジカルの化学反応

②有機化学反応はどのように進むのだろう？



出発物は活性化された状態(遷移状態)を経て、新たな生成物となる。

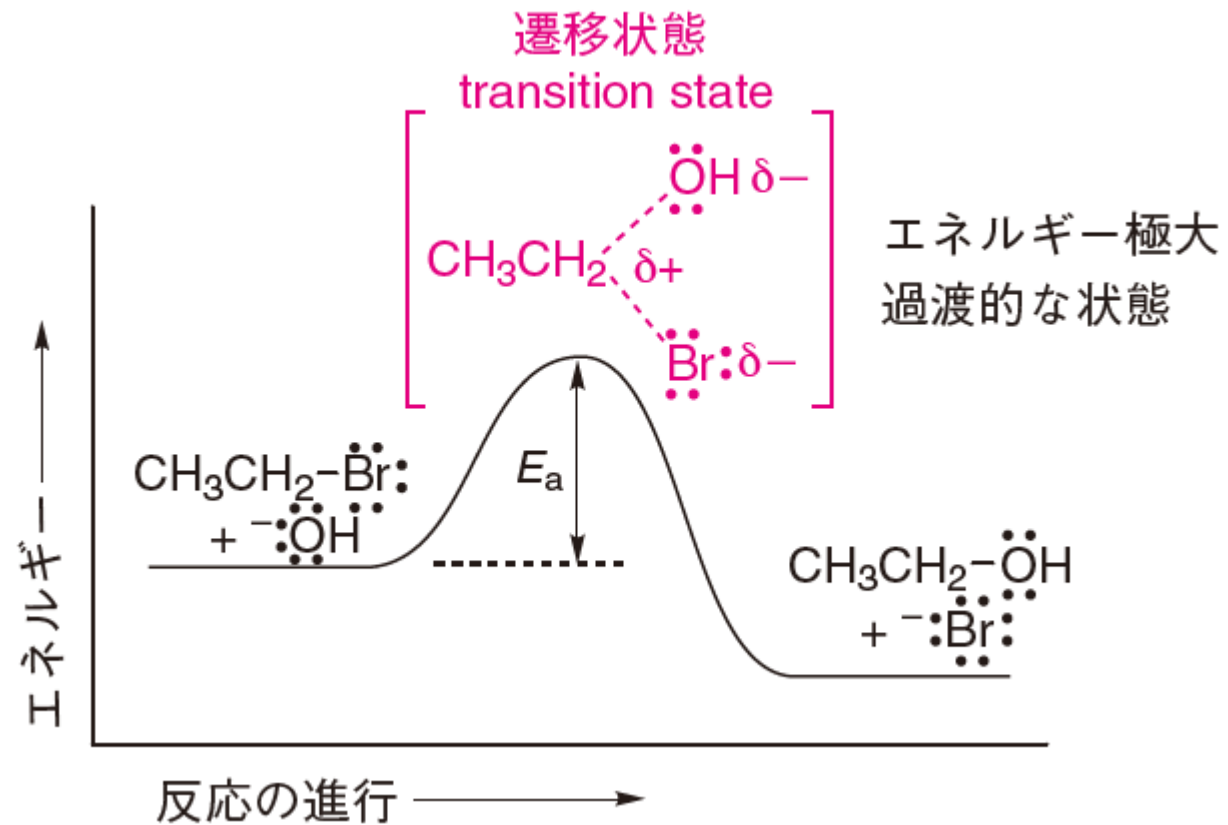
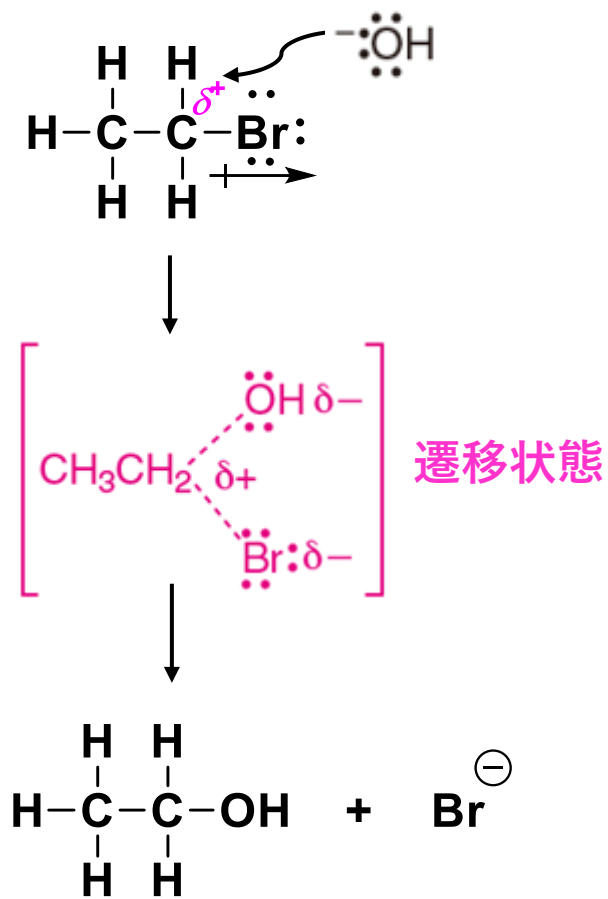
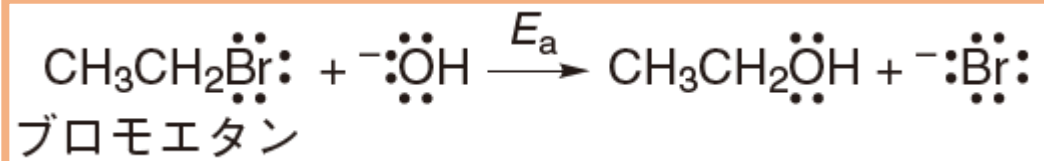
遷移状態になるのに必要なエネルギーを
活性化エネルギーといい、
活性化エネルギー以上のエネルギーを
与えることで反応が進行する。

図 8-8 反応のエネルギー変化

物質は**遷移状態**を経て生成物になる

活性化エネルギーの大きさが反応の速度が決まる

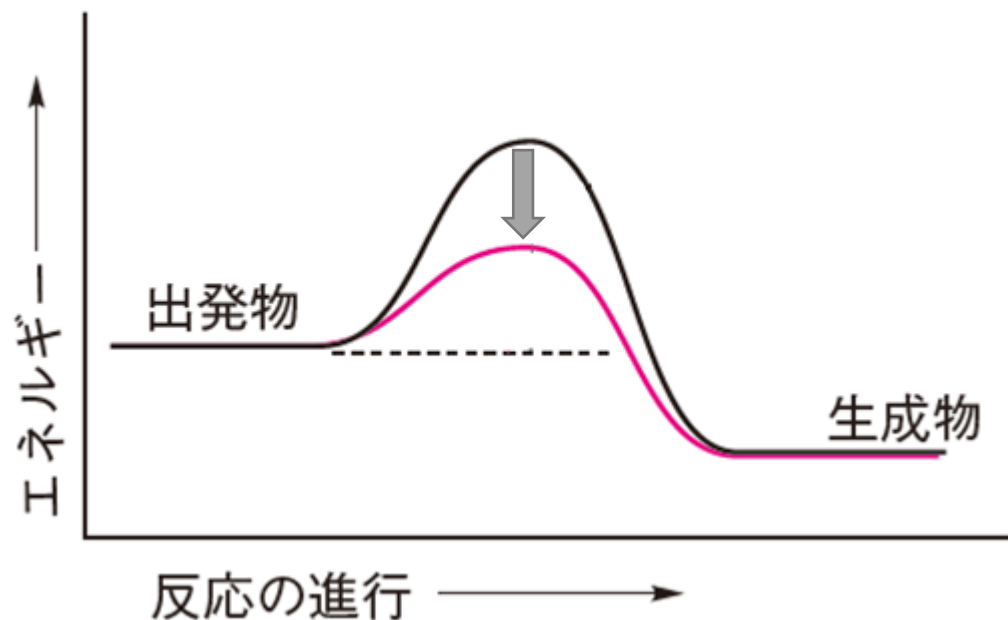
②有機化学反応はどのように進むのだろう？



どうすれば反応速度が速くなる？



一般的に、有機化学反応は無機化学反応に比べるとゆっくりした反応速度



① 濃度をあげる

→ 基質と反応剤が出会う確率をUP

② エネルギーを与える

→ 遷移状態の分子が多くなるようにする

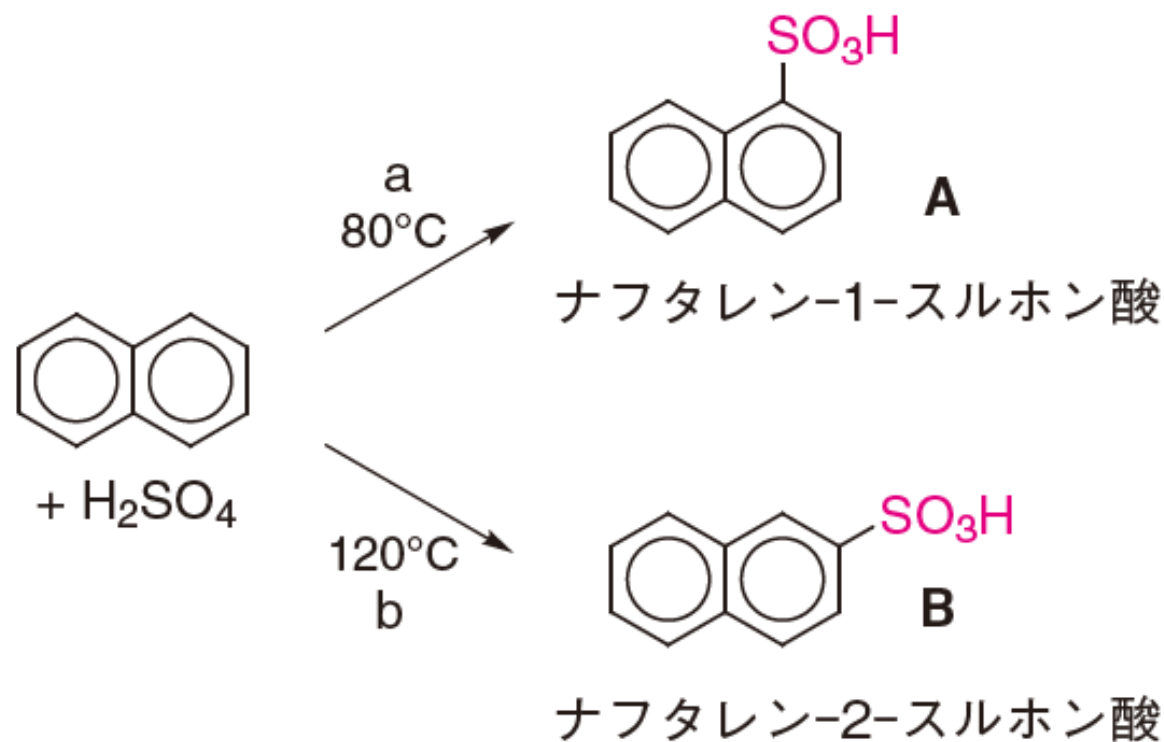
③ 活性化エネルギーを小さくする

→ **触媒**を用いると活性化エネルギーは小さくなる

速度論支配と熱力学支配

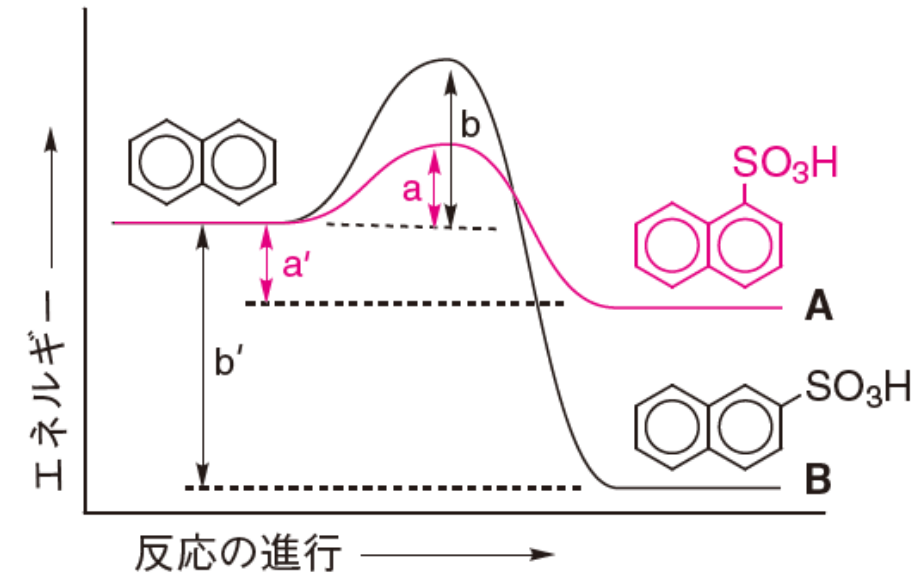
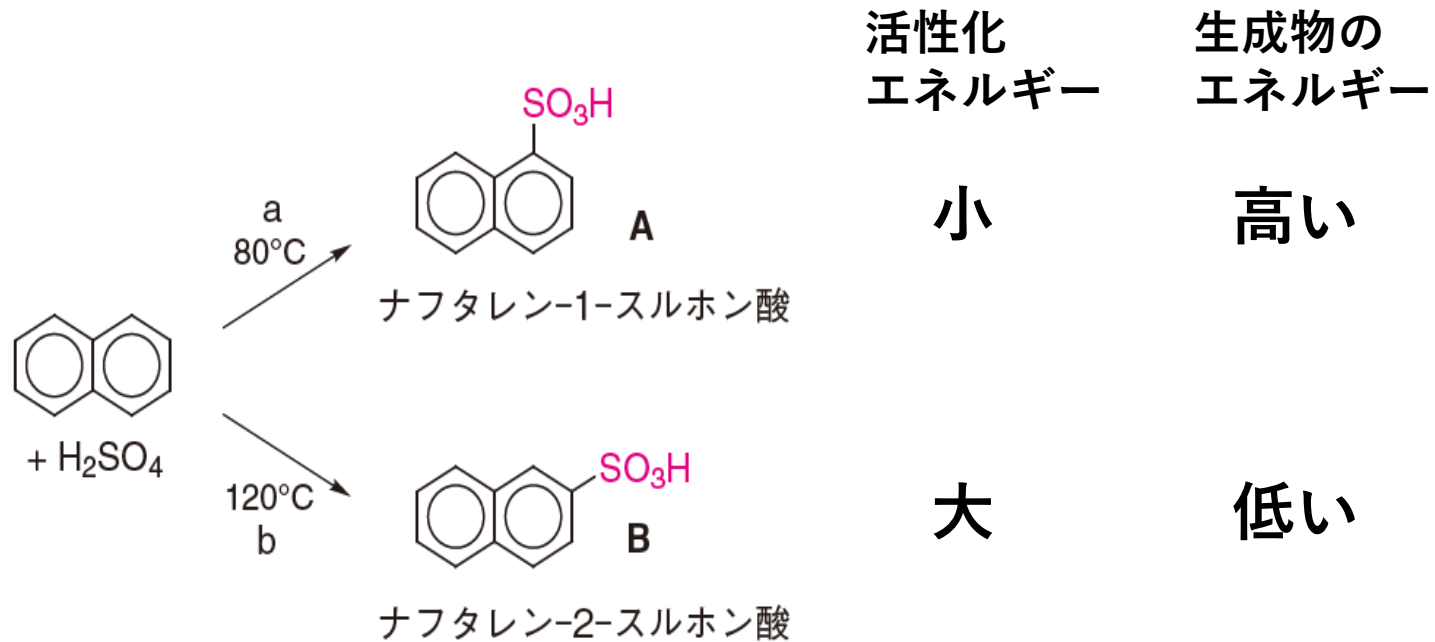


エネルギーを与えると、反応速度が上がることが分かった。
では反応温度を上げてみよう…

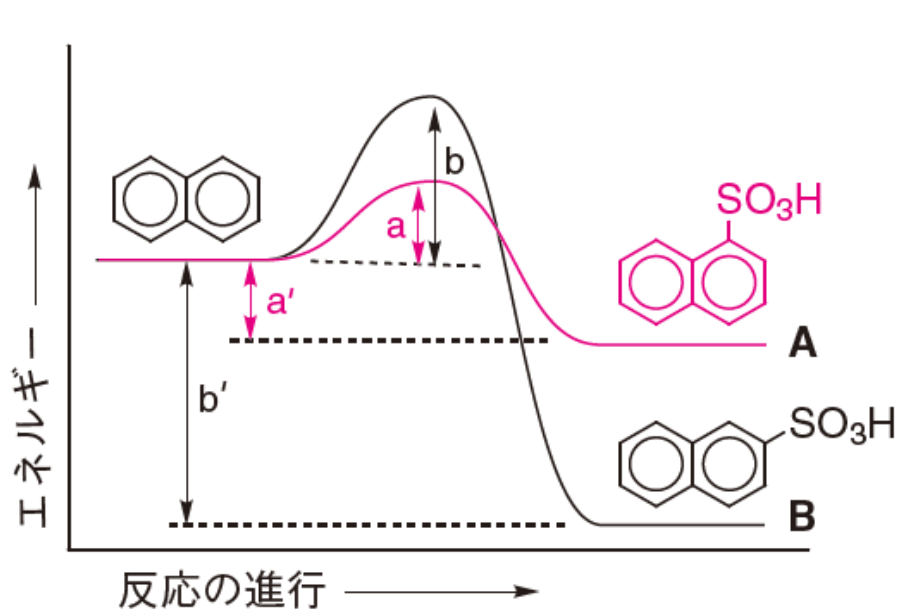


想定していたものと
違うものができている!?

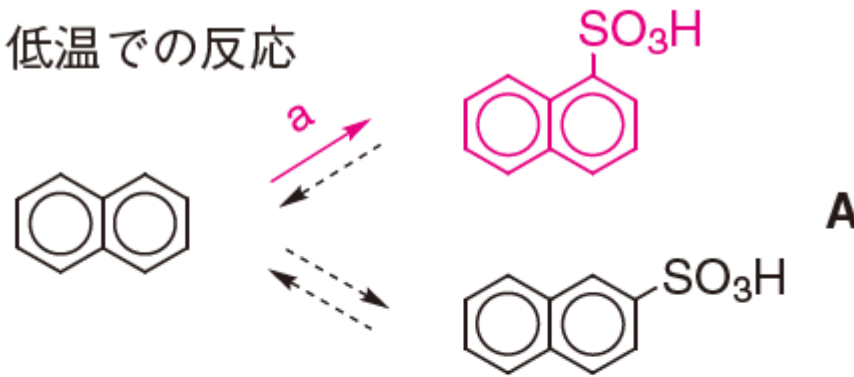
速度論支配と熱力学支配



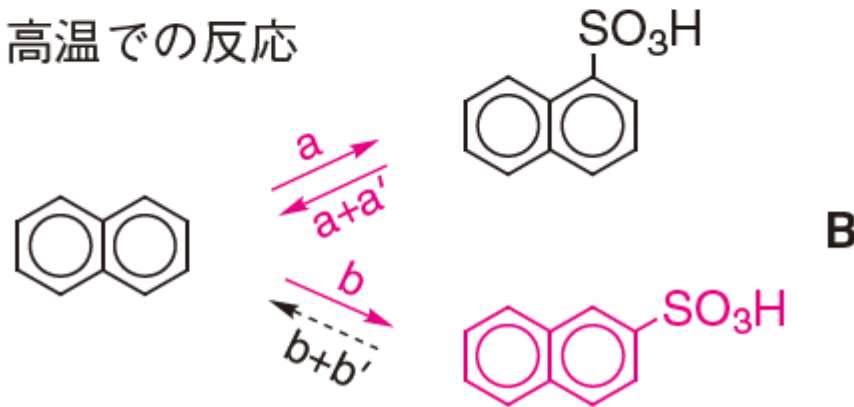
速度論支配と熱力学支配



(a) 低温での反応



(b) 高温での反応



活性化エネルギー
が小さい
反応が進む

↓
速度論支配反応

より安定な
生成物ができる反
応が進む

↓
熱力学支配反応

本日の内容

①有機化学反応にはどのような種類があるだろう？

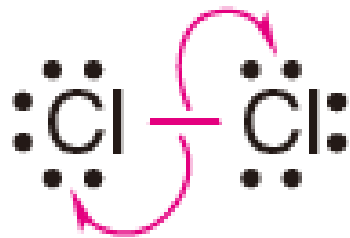
- ラジカル反応とイオン反応
- 求核反応と求電子反応
- 置換反応と付加(脱離)反応
- 発熱反応と吸熱反応

②有機化学反応はどのように進むのだろう？

- 活性化エネルギーとは？
- どうすれば反応速度が速くなる？
- 速度論支配と熱力学支配

③ラジカルの化学反応

ラジカルについて



結合がラジカル開裂(ホモリシス)することによって生成

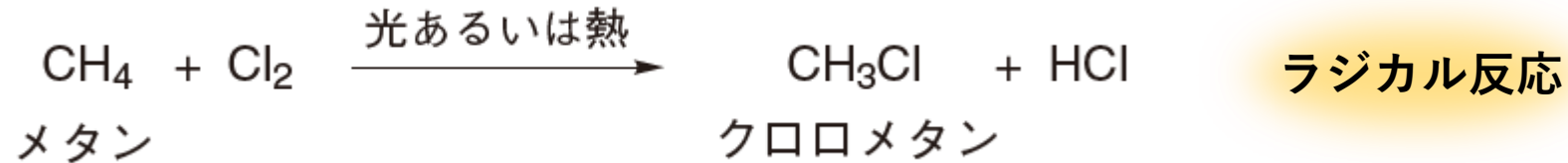


ラジカル

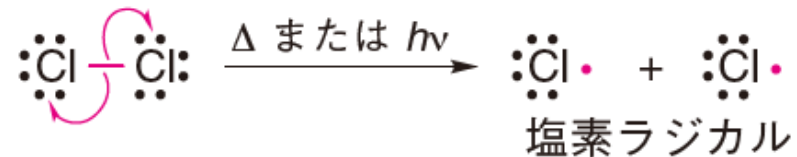
不対電子をもつ化学種

反応性が極めて高く、不安定

メタンの塩素化反応



① 塩素ラジカルの生成



② 塩素ラジカルにより、更なるラジカルが生成

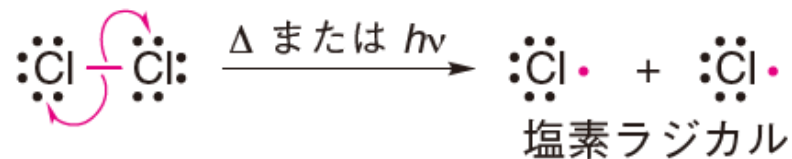


③ ラジカル同士が反応し、ラジカルは消滅



メタンの塩素化反応～詳細～

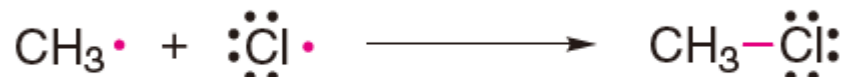
① 塩素ラジカルの生成



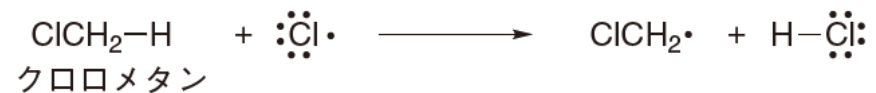
② 塩素ラジカルにより、更なるラジカルが生成



③ ラジカル同士が反応し、ラジカルは消滅

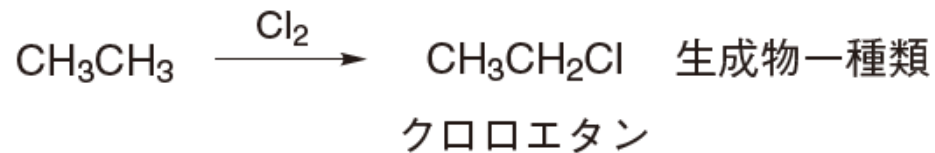
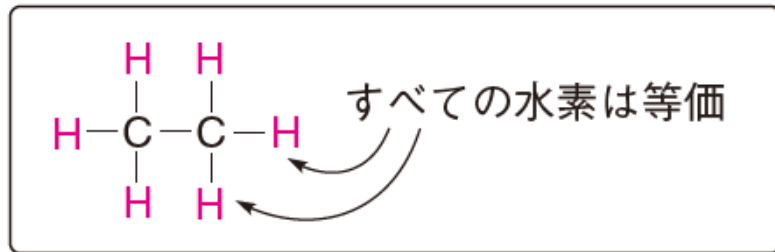


もし塩素ラジカルが
メタン以外の水素ラジカルを引き抜いたら…

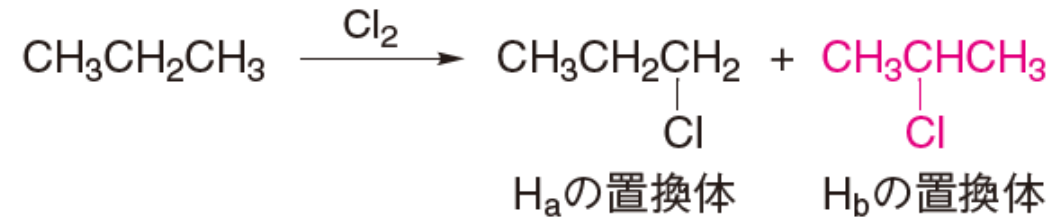
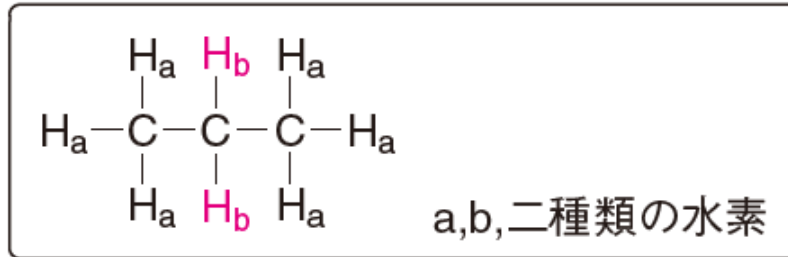


ラジカルの安定性

● エタン



● プロパン



予想生成比 75%

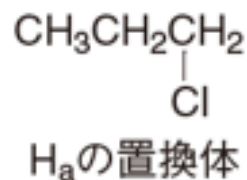
実際の生成比 45%

25%

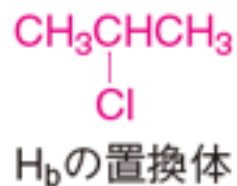
55%

2.2倍生成

なぜ

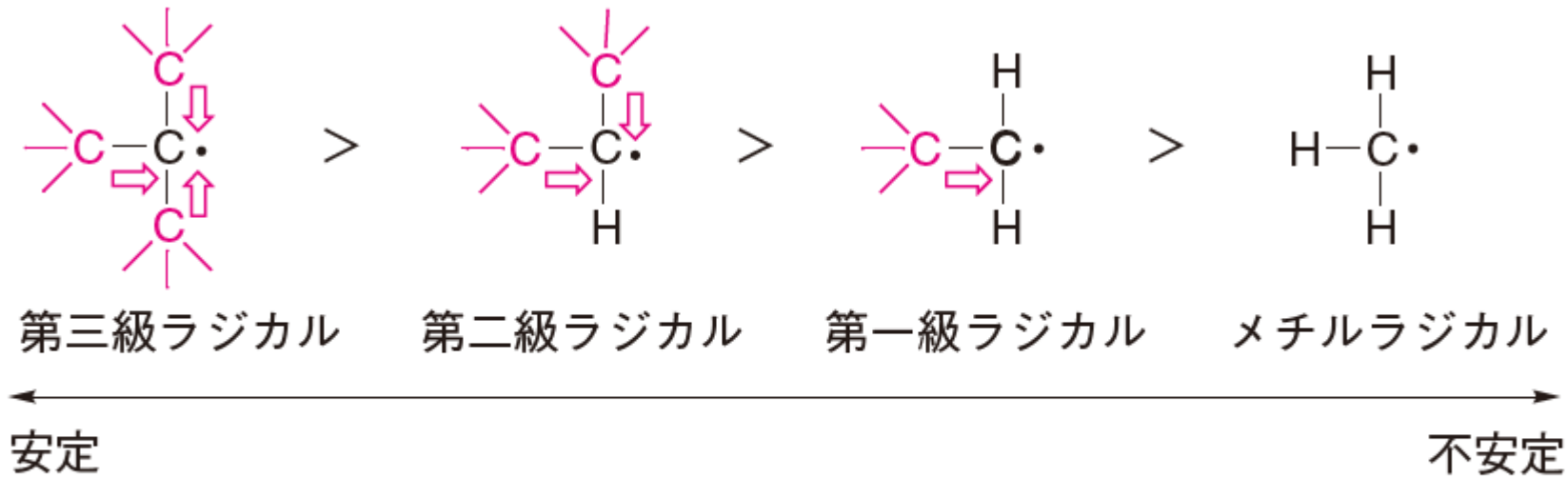


より



が多く生成するのだろうか？

ラジカルの安定性



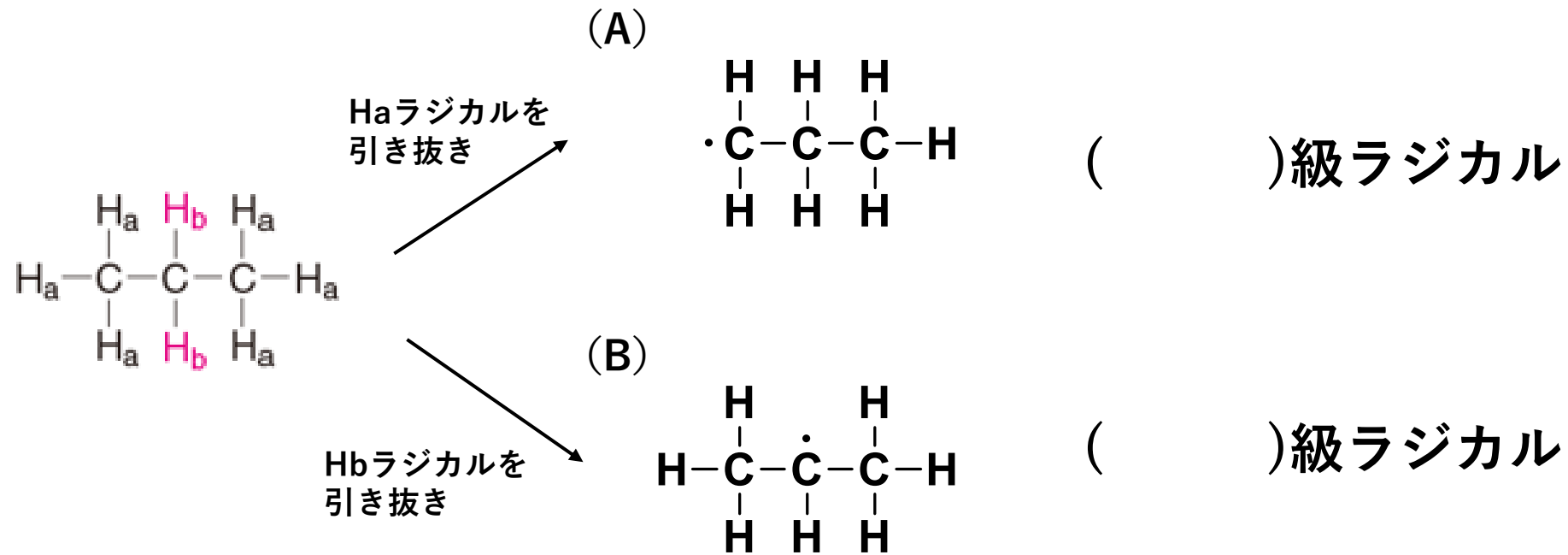
重要

⇒ アルキル基の電子供与性

→ 安定なラジカルの方が存在しやすい

→ 安定なラジカルの方が生成しやすい

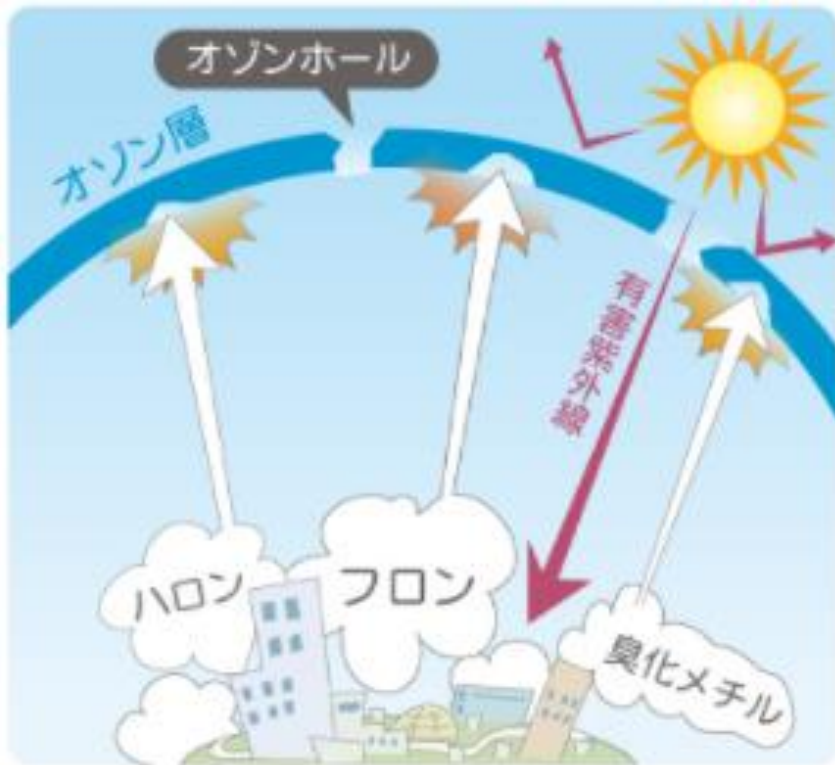
ラジカルの安定性



安定なラジカルは(\quad) \rightarrow $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ がより多く生成する

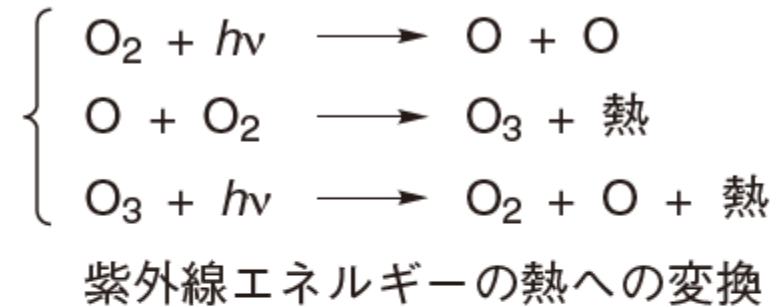
ラジカル反応の具体例

フロンガスによるオゾン層の破壊

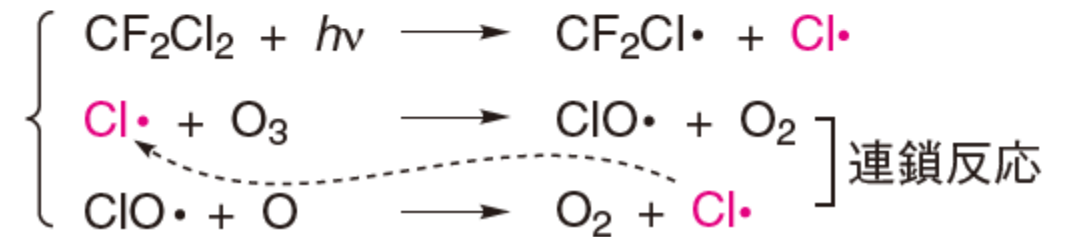


オゾン層は大気圏上部を包んでおり、
宇宙からの有害な紫外線が地表に届くのを防いでいる

● 大気圏上部でのオゾンの生成



● クロロフルオロカーボンによるオゾン層の破壊



➡ クロロフルオロカーボンによりオゾンが分解され
オゾンホールができてしまう

本日のまとめ

- ・ 結合の開裂様式には、**ヘテロリシス**、**ホモリシス**がある。
- ・ ヘテロリシスの結果生じる化学種は**カチオン**・**アニオン**である。
- ・ ホモリシスの結果生じる化学種は**ラジカル**である。
- ・ ラジカルは一般に**不安定**であり、極めて**反応性が高い**。
- ・ ラジカルは、**第3級 > 第2級 > 第1級**の順に**安定**である。

- ・ 電子が豊富な反応剤が、電子が欠如した基質を攻撃する反応を**求核反応**という。
- ・ 電子が欠如した反応剤が、電子が豊富な基質を攻撃する反応を**求電子反応**という。

- ・ 分子の一部が別の原子団(官能基など)で置き換わる反応を**置換反応**という
- ・ 不飽和結合に別の分子が新たにくっつく反応を**付加反応**という

- ・ 有機合成反応において、出発物は**遷移状態**を経由して反応物になる
- ・ 遷移状態になるために必要なエネルギーを**活性化エネルギー**という
- ・ 活性化エネルギーが小さいと反応が進みやすい