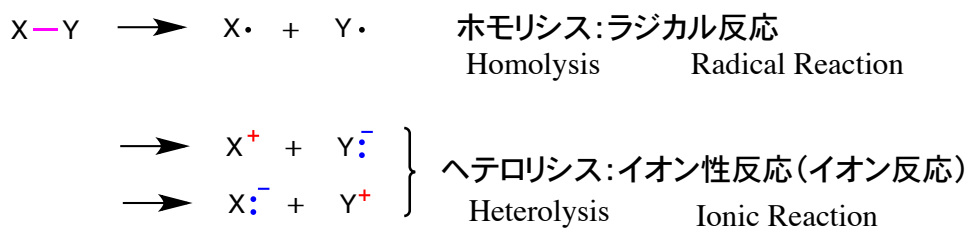


2) 分子・結合レベル

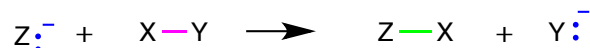
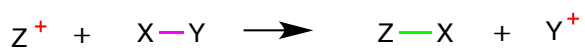
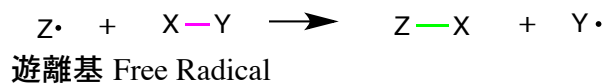
共有結合の組み替え(結合の切断と生成)

Recombination of Covalent Bond (Bond Cleavage and Formation)

結合の切れ方



結合の生成が並行して起こることも多い(アシスト付き)



主要な有機化学反応の90%はイオン性反応であり、極性の大きな遷移状態を経て進行する。このために、反応部位の周囲からの電子効果の影響を受けやすい。

10.2. 有機化学反応の特徴

1) 遅い: 反応に必要な時間を短縮するために

加熱(Δ)、触媒

2) 可逆反応 Reversible Reactions

化学平衡に到達するとそれ以上には進まない



右向き反応を進めるために

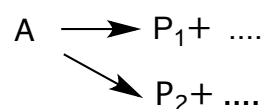
生成物(の一つ)を系外に取り除く

物理的: 沈殿生成、気体発生

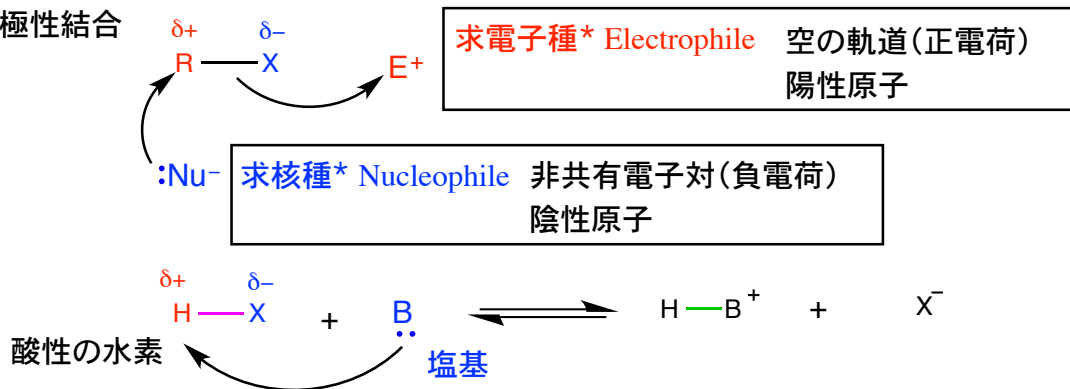
化学的: 次の反応を起こす。



3) 競争(併発)反応 Competetive Reactions



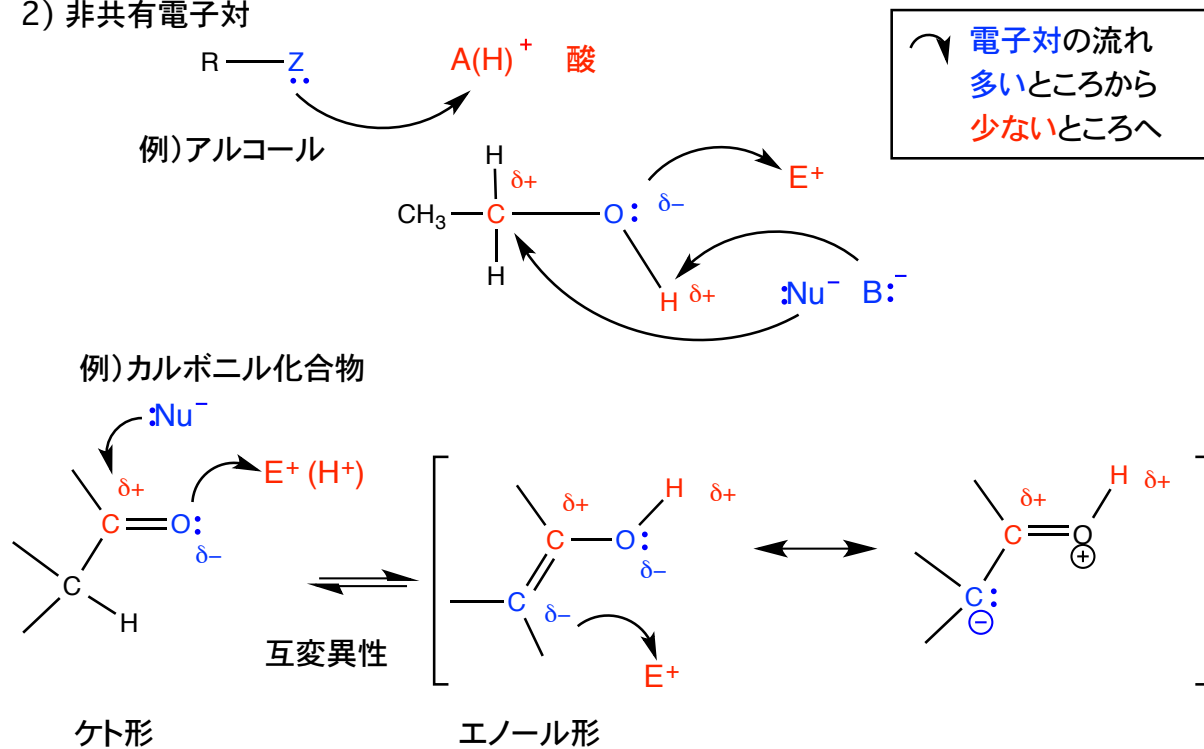
1) 極性結合



化学種(～種)Species (Chemical Species): 原子,分子,イオン,遊離基(フリーラジカル)などの総称

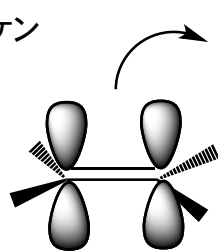
*求電子種は求電子試薬,求電子剤ともいい,求核種は求核試薬,求核剤ともいう

2) 非共有電子対

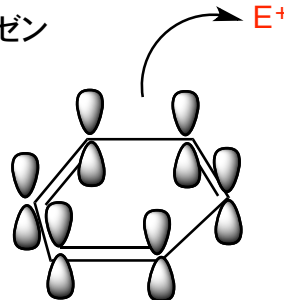


3) π 電子

例)アルケン



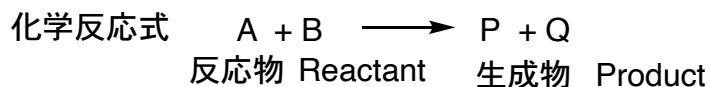
例)ベンゼン



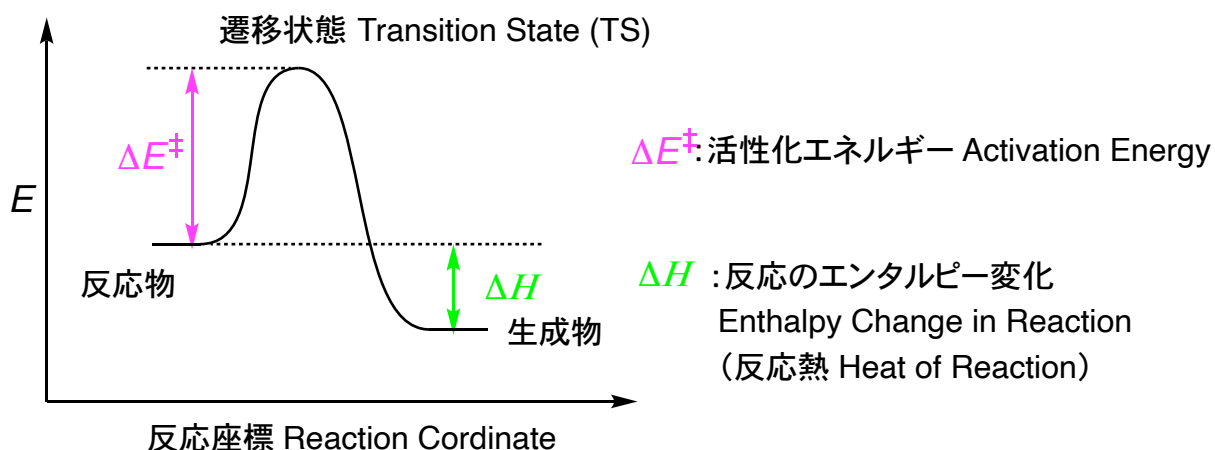
化学反応は電子の分布に偏りのある位置で
電子がスムーズに流れるように起こる。

10. 有機化学反応の基礎(続き)

10.5. 化学反応のエネルギー論 (詳しくは「物理化学」で学ぶ)



1) 簡単な反応の反応座標 Reaction Coordinate (復習)



2) 熱力学 Thermodynamics: 化学平衡 Chemical Equilibrium

平衡定数 Equilibrium Constant

$$K = \frac{[P][Q]}{[A][B]} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔS : 反応のエントロピー変化
Entropy Change in Reaction
(分子数の変化に対応)

3) 速度論 Kinetics: 反応速度 Reaction Rate (Not "Velocity")

Aの反応速度 $r_A = -\frac{d[A]}{dt}$ Pの生成速度 $r_P = \frac{d[P]}{dt}$

一次反応 First-order Reaction: $r_A = k_A[A]$

二次反応 Second-order Reaction: $r_A = k_A[A]^2$

または $r_A = k_A[A][B]$

k : 速度定数 Rate Constant

Arrhenius 式 $k = A \exp\left(\frac{-\Delta E^\ddagger}{RT}\right)$

10.6. 有機化学反応の特徴(続き)

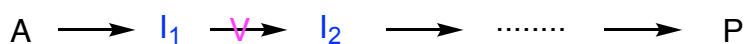
1) 遅い: 大きな活性化エネルギー (ΔE^\ddagger)反応に必要な時間を短縮するために: 加熱(Δ)、触媒

2) 可逆反応 Reversible Reactions

化学平衡に到達するとそれ以上には進まない



3) 多段階 Multi-Step: 逐次反応 Consecutive Reactions

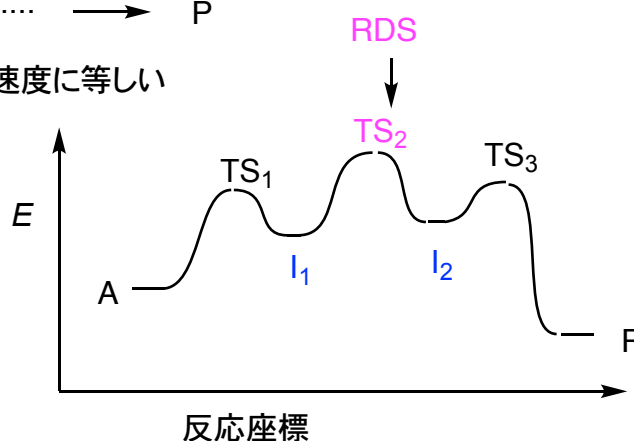
Pの生成速度: もっとも遅い段階の反応速度に等しい

律速段階

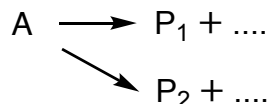
Rate-Determining Step

I: 反応中間体

Reaction Intermediate



4) 競争(並発、併発)反応 Competitive (Parallel) Reactions

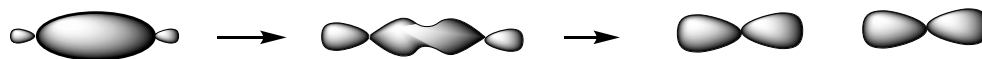


2つ(以上)の反応が同時に起こる(速度は異なる)

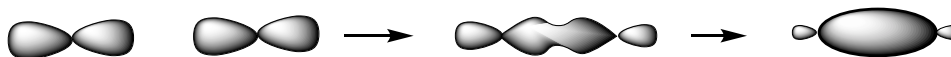
(参考)

化学反応を分子軌道・電子レベルでとらえる

結合の切断: 分子軌道 → 原子軌道

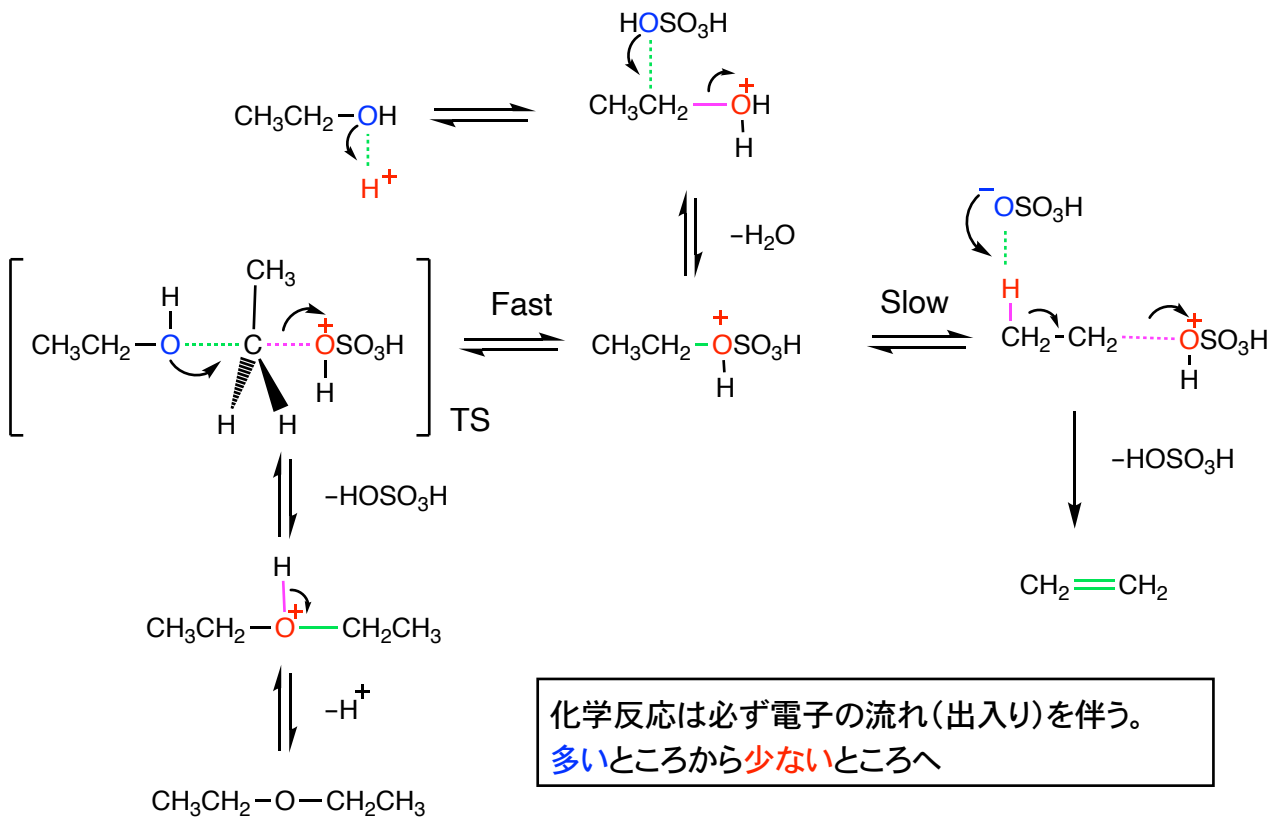


結合の生成: 原子軌道 → 分子軌道



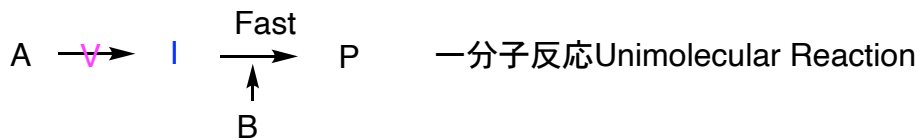
「電子がどちらの軌道に何個入っているかは、また別の問題
(軌道のエネルギー準位が関係する)」

5) 実例: アルコールの脱水反応



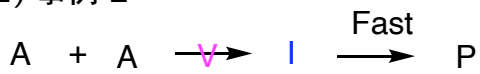
(参考) 律速段階、反応の分子度、反応次数

1) 事例 1



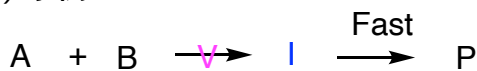
反応は見かけ上、Aに対して一次、Bに対してゼロ次

2) 事例 2



反応は見かけ上、Aに対して二次

3) 事例 3



[A] = [B] : 反応は見かけ上、Aに対して二次

[A] << [B] : 反応は見かけ上、Aに対して一次(擬一次反応)

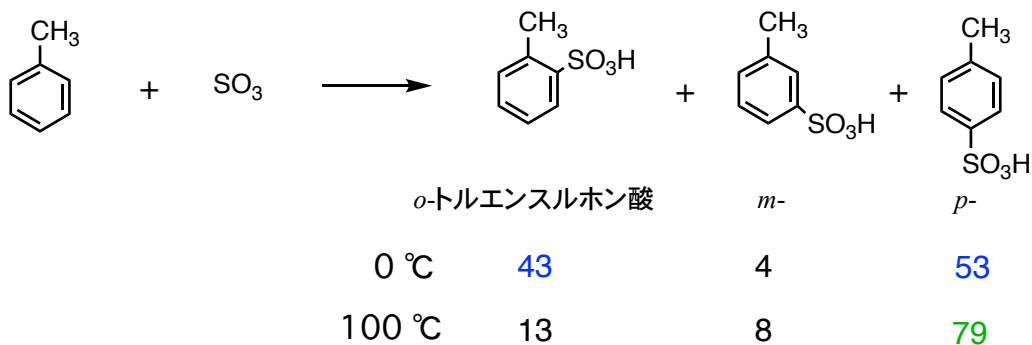
Pseudo-First-order Reaction

二分子反応
Bimolecular Reaction

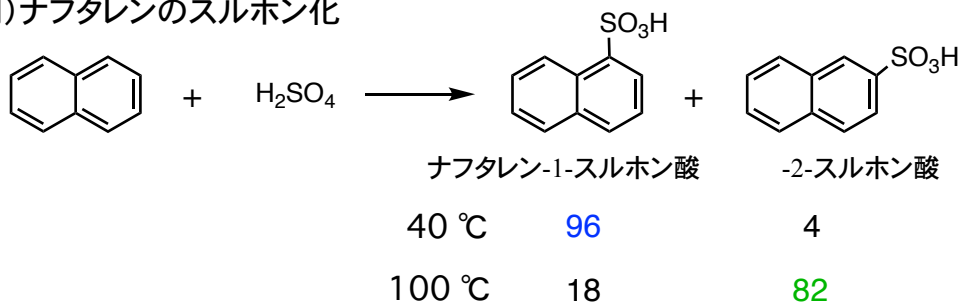
10.7. 速度論支配と熱力学支配 Kinetic Control and Thermodynamic Control

主生成物が温度によって変わる...

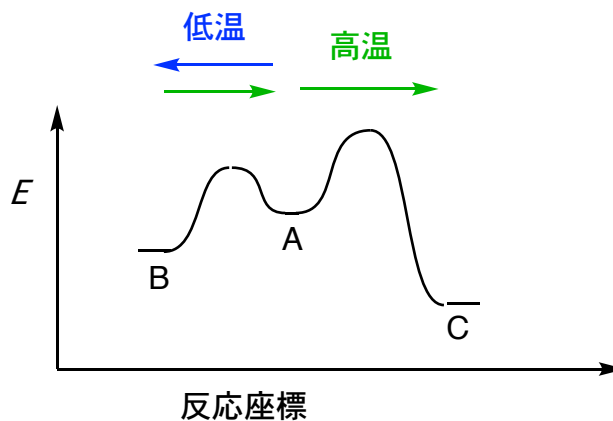
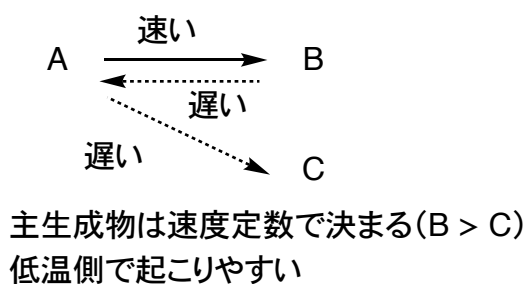
例)トルエンのスルホン化



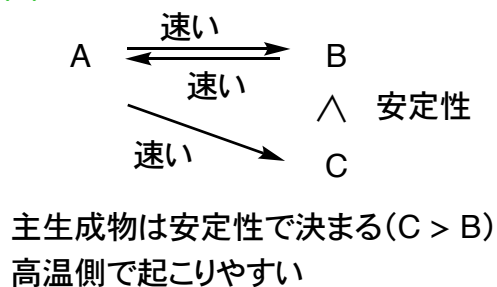
例)ナフタレンのスルホン化



(a) 速度論支配



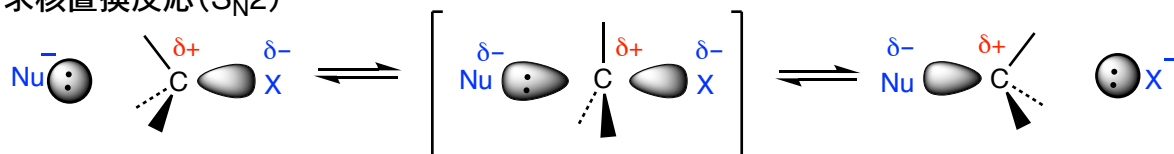
(b) 熱力学支配



速度論支配の生成物の安定性が小さく、逆反応が可能となときに、例のような現象が起こる。

** (参考)4) 分子軌道レベルでの表現

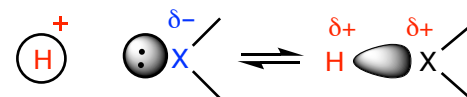
求核置換反応(S_N2)



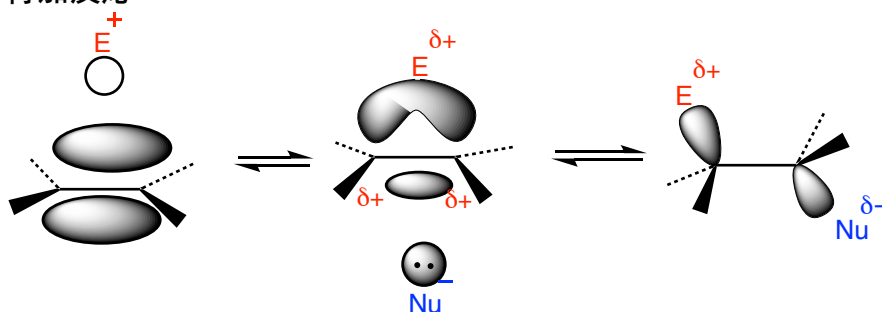
塩基の反応



酸の反応

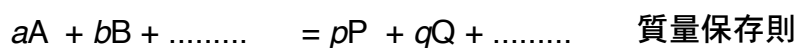
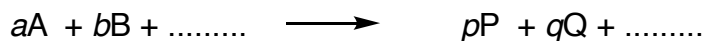


求電子付加反応



** (参考) 化学反応の一般的な表現 (「物理化学」と「反応工学」の入り口)

(1) 化学反応式



$$\sum_i v_i X_i = 0$$

$$X_i : A, B, \dots, P, Q, \dots$$

$$v_i : -a, -b, \dots, p, q, \dots$$

$$\text{反応物} : v_i < 0 \quad \text{生成物} : v_i > 0$$

(2) 平衡定数

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$C_i : [A], [B], \dots, [P], [Q], \dots$$

$$= \prod_i C_i^{v_i}$$

Π: 積の記号

(3) 反応速度

$$\text{反応物 } r_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{生成物 } r_P = \frac{d[P]}{dt}$$

$$r_A = \left(\frac{a}{b}\right) r_B = \dots = \left(\frac{a}{p}\right) r_P = \dots$$

$$\frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} = (\text{一定})$$

物質収支の式(質量保存則)