

## 有機化学セミナー第3回

技術営業 清野 智志

有機物の反応とその機構

### 1. はじめに

今回は、有機物の反応とその機構について簡単にご説明します。

有機反応を見ると複雑なように思われるが、反応の種類でまとめまたその機構を理解するとそれほど複雑ではなく、反応式は暗記しなくてもよいことが分かる。

### 2. 反応の分類

#### 1) 付加反応

二つの物質が互いに付加して生成物を与える反応



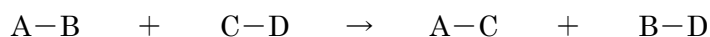
#### 2) 脱離反応

一つの物質が二つの物質に分かれる反応



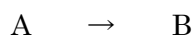
#### 3) 置換反応

二つの物質が置換基を交換して新たに二つの物質を生成する反応



#### 4) 転位反応

一つの物質が異なる原子配列、または異なる結合配列をもつ一つの生成物をあたえる反応。



### 3. 反応機構

先に挙げた各反応について代表的な有機反応例とその機構についてご紹介します。

反応機構は、反応基質や反応試薬それぞれの持つ電荷の偏り（分極）や電子の動きが

主役となり反応を起こし、それらの動きが鍵となる。

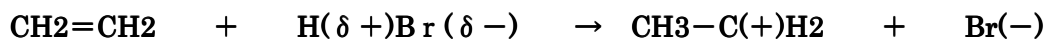
反応基質は化学反応前の主たる物質で、反応試薬は活性物、または反応基質を攻撃する物質である。

1) 付加反応

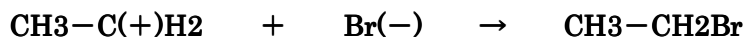


<反応機構>

Brの電気陰性により分極したH(δ+)原子を、電子豊富なπ結合CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>が攻撃し、カルボカチオンCH<sub>3</sub>-C(+)<sub>2</sub>Hと、ブromoniumイオンBr(-)が生成する。



その後、ブromoniumイオンBr(-)が、カルボカチオンC(+)を攻撃しCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>Brが生成する。

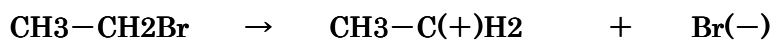


2) 脱離反応



<反応機構>

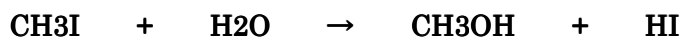
まず、Brが脱離しBr(-)となり、カルボカチオンCH<sub>3</sub>-C(+)<sub>2</sub>Hが生成する。



その後、CH<sub>3</sub>-C(+)<sub>2</sub>HのH原子1つが抜けH(+)となりBr(-)と反応し、アルケンCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>、とHBrが生成する。



3) 置換反応



<反応機構>

CH<sub>3</sub>I のヨ素 I が、マ付ス位として脱離し、カルボカチオン C(+)<sub>3</sub> が発生する。

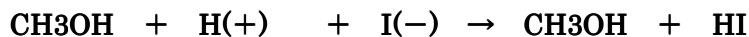
(脱離後のヨ素位は、位原子サイズが大きいいため電子は分散され比較的安定で、良い脱離基である)



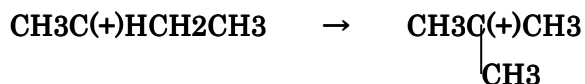
次に水 H<sub>2</sub>O の酸素原子 O (非共有電子対) が、カルボカチオンの C(+) を攻撃する。



O(+)電荷を中和するため、CH<sub>3</sub>O(+)H<sub>2</sub> の H が 1 つ脱離し、H(+) となって、I(-) と結合する。



4) 転移反応

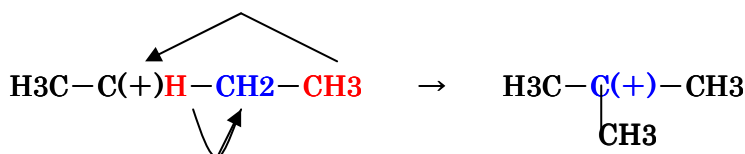


<反応機構>

H 原子が CH<sub>2</sub> に結合し、CH<sub>3</sub> は H が結合していた箇所に移動する。

C(+) にアルキル基 (CH<sub>3</sub>) が多く結合した形となる。

アルキル基の超共役による C(+) の安定化 (4. 1) 参照)



#### 4. 発展学習

##### 1) 超共役

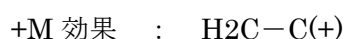
CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> などのアルキル基が、ほかの炭素 C(+)に結合している場合、ほかの炭素に結合している C と H の σ 結合電子をほかの C の p 軌道へ供与すること（電子供与）を**超共役**という。

つまり、アルキル基のように非共有電子対がなく、また電気陰性が極端に低くもない（電気陽性）が、結合電子を供与できる分子団の特性を指します。

以前ご紹介した、誘起効果（I 効果）、メラー効果（M 効果）で説明すると、それぞれが電子供与性を示し、+I、+M、となる。

+I は σ 結合による電子供与（ $\text{---}\rightarrow$ ）、+M はアルキル基の H 原子がプロトンとして抜け結合手をほかの C(+)へ電子対を供与（ $\text{---}$ ）していることになる。

この解釈により、カルボカチオンの安定化が理にかなう。



##### 2) マルコフニコフ則

有機物アルケン（π 結合有する）に対し HX（X:ハロゲン）の付加反応は位置選択的に進行し、より置換基の多いハロゲン化アルキルが生成する。HX がアルケンに付加する際、H はアルキル基（R）の少ないほうの炭素に結合し、X はアルキル基が多い炭素に結合する。

これを、**マルコフニコフ則（Markovnikov rule）**という。



この反応の機構は、HX の H は X（ハロゲン）の電気陰性により δ+に帯電し X は δ-に帯電する。電子豊富な R<sub>2</sub>C=CHR の π 電子（**二重結合**）が δ+の H 原子を攻撃する。ここで、2種類のカルボカチオンの生成が考えられる。



アルキル基 (R) の電子供与性 (超共役) によるカルボカチオンの安定化を考えると、  
(a) は2つの R があるが、(b)は1つしかないため、(a)の方が R の超共役の効果が高く、カルボカチオンの+電荷が中和され安定化する。  
よって、(a) が優先的に生成し、その後、+電荷を帯びた  $R_2C(+)CH_2R$  をハロゲン  $X(-)$  が攻撃し結合するのである。

今回は、2010年ノーベル化学賞を受賞した、

“クロスカップリング反応の基本”

です。

つづく