

### 3410 : 有機化学反応の分類

(有機化学反応は、反応時の電子移動からみると、ラジカル反応とイオン反応に分類されます。それらの特徴を解説します。)

キーポイント：ラジカル反応；ホモリシス；片羽の矢印；ヘテロリシス；両羽の矢印；ラジカル反応には単純な反応速度論は適用できない

#### ラジカル反応

化学反応には電子1個ずつの移動またはペアになった2個の移動を伴います。電子1個ずつの移動を伴う反応を**ラジカル反応 (radical reaction)** とよびます。ラジカル反応の電子の移動は1個で次のように表現します。

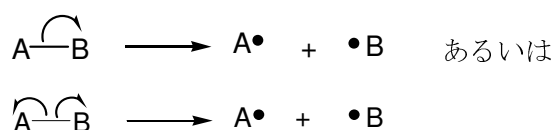


図1. ラジカル反応の矢印による表現

ほとんどの化学結合では電子2個がスピンペアとなっています。ラジカル反応はその“ペアを解消”し、個別に“動く”反応です。図1の**片羽の矢印**は1個の電子の移動を示します。

図1の例に示すような結合開裂を**ホモリシス (homolysis : 均等開裂)** とよびます。分子のホモリシスからイオンは生じません。

ホモリシスによって生じるフラグメントをラジカルとい、 $\text{R}^\bullet$ のように“ $\cdot$ ”をつけて非共有電子(不対電子)の存在を示します。ラジカル反応の例の数は少ないですが、自然界では太陽光などの電磁波(光、紫外線など)による結合の開裂による物質の変質(劣化、色あせなど)の原因となっています。また、ラジカル反応は生命維持に重要な役割を担うことが知られています。

#### イオン反応

化学反応で**電子対**の授受を伴う反応を一般にイオン反応といいます。イオン反応による結合開裂反応は、電子対(2個の電子)の移動を伴うので、電子対が移ったフラグメントは負に、電子対が持ち去られたフラグメントは正に帯電することになります(図2)。

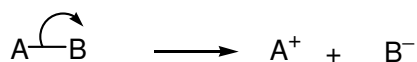


図2. イオン反応の表現

ここで、矢印は結合電子対(2個)の移動の方向を示し、**両羽の矢**を用いる約束になっています。この例のような結合開裂を**ヘテロリシス (heterolysis : 不均等開裂)** とよび、ヘテロリシスにより正負のイオンを生じます。

化学反応の大部分はイオン反応です。表1に、ラジカル反応とイオン反応の特徴を示します。イ

オン反応は、生成した正・負のフラグメントが互いに影響を及ぼさない距離まで移動することで反応が終了します。それに対し、ラジカル反応は、電子の移動のみの反応ですので、反応速度は非常に早くなり、**3320**などで示した反応速度の理論は適用できません。

表 1. ラジカル反応とイオン反応の特徴の比較

	イオン反応	ラジカル反応
移動する電子の数	2 個 (両矢印 → であらわす)	1 個 (片矢印 ⇨ であらわす)
遷移状態	基本的には存在する	基本的には存在しない
活性化 (自由) エネルギー	基本的には存在	基本的にはない
反応速度	活性化 (自由) エネルギーの高さに依存するが一般に遅い	速い
反応速度を決める原因	活性化 (自由) エネルギー	反応の自由エネルギー変化
反応の選択性	ある	ほとんどなし
反応の開始	熱	光 (紫外線), 希に熱
連鎖反応	可能性は少ない	可能性が大きい
化学種の寿命	比較的長い	非常に短い (反応性が高いため)