

3420 : 不対電子の移動による反応 (ラジカル反応)

(ラジカル反応とラジカルの構造の特徴を説明します)

キーポイント : 均等開裂を起こしやすい結合 ; 連鎖反応 ; ラジカルセンターの混成状態 ; 超共役

弱い化学結合 (結合エネルギーの小さい結合) は比較的容易に均等開裂 (homolysis) を起こします。たとえば、ハロゲン分子 (X-X) および O-O 結合を含む分子はそれらの結合エネルギーは小さく、光や熱エネルギーを吸収してホモリシスを起こし、ラジカルを発生します。

O-O 結合を含む分子の代表的なものは過酸化物 (例, ROOR : R は H またはアルキル), 過酸 (R-COOH) です。

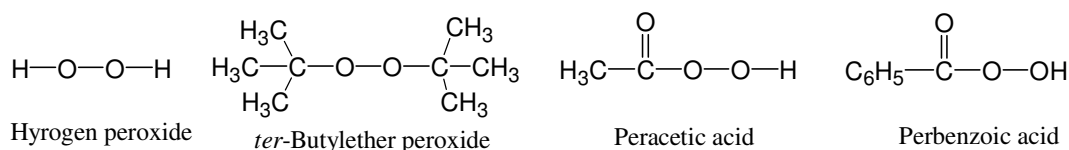


図 1. 過酸化物の例. 一般に爆発する性質を持つので取り扱いに注意.

ラジカルが関与する反応は、質量の小さな電子の移動のみであるため、反応性が高く反応速度も大きくなります。また、他の分子と反応して新たなラジカルを発生します。そのため連鎖反応 (chain reaction) 起こりやすくなります。ラジカル反応の律速過程は不対電子の移動であるため、イオン反応に比べて立体障害の影響は少なく、多くの場合、遷移状態はありません。

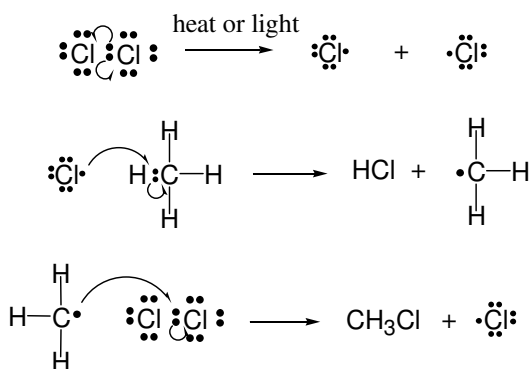


図 2. ラジカル反応の例.

塩素ガスとメタンを混合物は、暗いところでは反応しませんが、光をあてることで、爆発的に反応し図 1 に示すような過程をとります : 塩素分子に光を照射すると塩素ラジカル (Cl·) を発生する。塩素ラジカルは近くにあるメタン分子と反応してメチルラジカル (CH₃·) をつくる。メチルラジカルと塩素分子が反応し、塩素ラジカルとなる。これらを繰り返す連鎖反応となります。

ラジカルの構造

炭素原子に不対電子がある場合、不対電子は、それを担う炭素原子の 2p 軌道を占めます。余談です

が、非共有電子対は混成軌道を、また電子が1個またはまったくない場合は2p軌道となります。この理由は次のように説明されています。混成軌道はs軌道を含むため原子核と電子の位置が近くなり、電子は原子核に近い位置に存在した方が、ポテンシャルエネルギーが低くなります。したがって、結合や非共有電子対では2つの電子がなるべく混成軌道に入ります。つまり、電子が1個あるいは0の場合はなるべく遠くに位置する2p軌道へ“押しやられる”と思ってください。

アルキルラジカルは、一般に図3に示す構造を有します。不対電子は2p原子軌道を占めます。

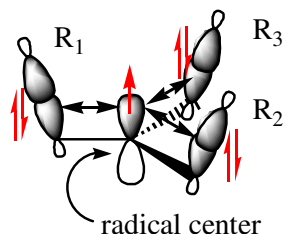


図3. アルキルラジカルの構造. RはHまたはアルキル基.

メチルラジカル以外のアルキルラジカルは隣接する結合電子対と隣接結合に関与している電子対と共役現象を起こします。このような共役、つまり、p電子（あるいはπ電子系）とσ結合の電子対との共役を**超共役 (hyperconjugation)** といいます。

ラジカル中心の周りに共役できるσ電子対が多いほどより多くの安定化エネルギーが発生しますので、ラジカルの級数が大きいほどより安定となります。

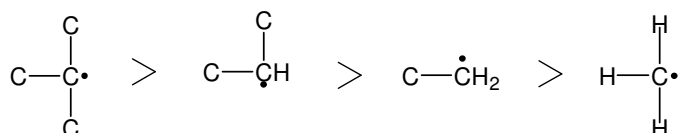


図4. アルキルラジカルの相対的安定性。(カルボカチオンの安定性に同じ.)

ラジカル反応は反応速度が速いため、Markovnikov 則（後述）のような反応の位置選択性はイオン反応に比べて非常に少なくなります。