

3710. 転位反応

転位反応には、カチオンの生成を伴う転位とシグマトロピー転位 (sigmatropic rearrangement) とがあります。

カチオンの生成を伴う転位

一般に、化学反応は電子が動くことによって開始されます。転位反応はこの事実を明確に示す例です。転位反応は骨格結合の組み換えを伴うので、大きな構造変化をきたすことがあります。

電子は負の電荷を持つため正電荷を帯びる部位に移動し易く、その動きは原子核に比べ格段に速いです。原子核の位置に変化があれば、その都度電子は瞬間的に最適化された (エネルギーのもっとも低い) 状態となるように分布します (Born-Oppenheimer 近似)。

結合している原子が負イオンとして脱離するように結合が伸びると、その結合に対し特定の位置にある結合電子対が正イオンとなる原子の方へ移動します。移動した電子の負電荷に引き寄せられる形で原子核が移動するのが転位反応です。

例

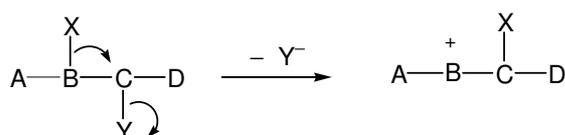


図 1. 転位反応. Y が負イオンとして脱離することで C は正電荷を帯びる。

B-X 結合の結合電子対が正電荷を帯びた C に流れる。移動した結合電子対へ向かってに原子核 X が移動する。

上の例のように Y の脱離と X の転位が同時に起こる場合は、B-X と C-Y との関係はアンチペラナーの配座でなくてはならない。この理由は、分子軌道論の考え方では次のようなものです。ポイントは 2 つ。一つは、C-Y 結合の反結合は、C-Y 結合と逆に分布します。もう一つは、反結合に電子が流入すると C-Y 結合は弱くなることです。

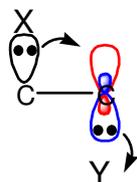


図 2. C-Y 結合軌道 (青) の反結合は C-Y 結合と反対側にある。その反結合に C-X の結合電子が流れることにより C-Y 結合は弱まる。