

第 8 回 反応性 2¹

協奏反応を中心に

目次

環化付加反応	1
電子環状反応	6
様々な無機化合物と C=C 結合との付加反応	8
C≡C 結合の付加反応	12
プロトン移動反応	14
Appendix	18
演習問題	20

今回のチェックリスト

- π 共役系の化合物と C=C 結合をもつ化合物は、可逆的に付加反応して環状化合物となる（環化付加反応とよぶ）。反応物によって、加熱して反応が進行するが紫外線照射では反応が進行しない組み合わせ（熱許容・光禁制とよぶ）と、その逆の組み合わせ（熱禁制・光許容）とがある。これらはフロンティア軌道理論により、2つのC原子で同時に分子軌道どうしを強め合う重ね合わせ（協奏反応とよぶ）として理解される。
- π 共役系の化合物は、それ自身でも環状化合物に可逆的に異性化する（電子環状反応とよぶ）。協奏反応であり、熱許容・光禁制の反応での生成物と、熱禁制・光許容の反応での生成物とは、幾何異性体となる。
- C=C 結合や C≡C 結合の付加反応では、生成物の構造や反応速度測定の実験結果から、反応物に依存して反応機構が、反応中間体を経る経路、もしくは反応中間体を経ずに遷移状態のみを経る経路とで異なることが知られている。
- プロトン移動反応における酸の強さ（酸性度とよぶ）は、**pKa** が小さいほど増す²。その序列は、①原子径、②電気陰性度、③共役塩基の陰イオンの安定性（共鳴、芳香族性、軌道の結合、誘起効果）、④溶媒和、のいずれか、もしくは、それらを複合させて説明される。

環化付加反応

π 共役系の化合物である 1,3-ブタジエンは、第 7 回で説明したように、付加反応には高活性である。その中で、反応機構として注目されたのが、エチレンなどの C=C 結合との付加反応である。図 8-1 のように、1,3-ブタジエンとエチレンとは、加熱条件³のもと反応してシクロヘキサンのみが生じることが見出された。

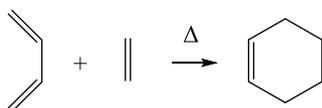
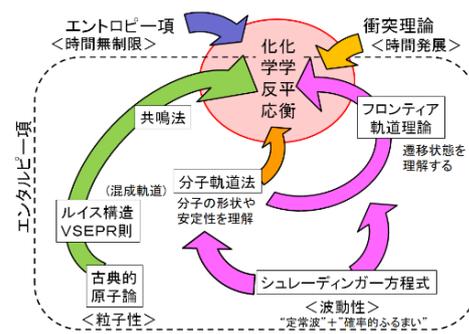


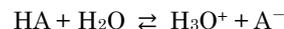
図 8-1 1,3-ブタジエンとエチレンとの付加反応

¹ 第 7 回までの物性化学の基本を利用して、有機化合物の基本反応の反応機構を学ぶ。



平衡論、速度論、共鳴法、分子軌道法、フロンティア軌道理論を多用する。

² 酸 (HA) が水分子と結合してオキソニウム (H₃O⁺) イオンとしてふるまう反応は一般に



という化学平衡の化学反応式で表される。理想溶液とみなせる場合、各分子・イオンの濃度を用いて

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

とかける。pH と同様に **pKa** を定義することができ

$$pK_a = -\log K_a$$

である。**pKa** が小さいほど **K_a** は大きくなり、HA は A⁻ になりやすい。

³ 加熱条件は化学反応式中で Δ と表す。

この反応機構を共鳴法で考えると、実は実験結果を説明できない。第一段階として、エチレンの π 電子 1 個と 1,3-ブタジエンの π 電子 1 個とで新たな共有結合をつくるとして (図 8-2)、第二段階でエチレンに残った π 電子 1 個と、1,3-ブタジエンに残った π 電子 3 個のうち 1 個とが反応する際に、反応中間体の極限共鳴構造式によって反応経路は 2 つ考えられ、副生成物としてビニルシクロブタンが微量でも生成するはずである。しかし、実験としてこの副生成物は全く観測されなかった。

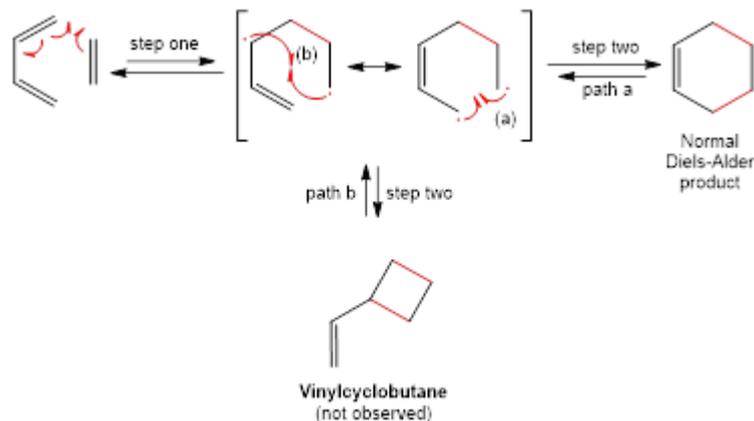


図 8-2 考えられる 2 つの反応経路⁴

さらに、興味深い実験結果は、1,3-ブタジエンと付加反応する $C=C$ 結合をもつ分子 (例えば、ケイ皮酸⁵) に幾何異性体がある場合、一方の異性体との付加物はその配置がそのままであり、他方の異性体との付加物が混合しなかった。つまり、*(Z)*-ケイ皮酸 (*cis*-ケイ皮酸ともよぶ) と反応すると、フェニル基とカルボキシ基が *Z* の配置となった付加物のみが得られ、*(E)*-ケイ皮酸 (*trans*-ケイ皮酸ともよぶ) と反応すると、フェニル基とカルボキシ基が *E* の配置となった付加物のみが得られた (図 8-3)。図 8-2 で考えられる反応中間体では、 $C=C$ 結合が単結合となることから、その結合を軸に分子内回転が起こり (第 6 回)、その結果、付加物は幾何異性体の混合物となるはずである。したがって、このような反応中間体で反応機構を説明することは適さない。

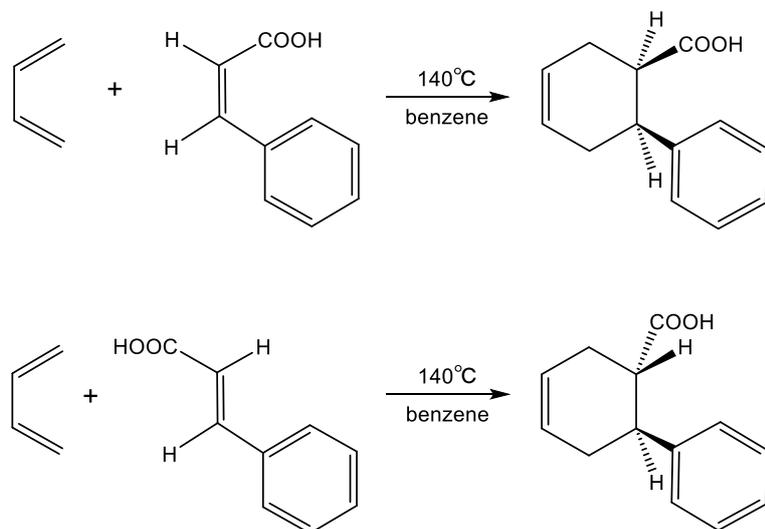


図 8-3 1,3-ブタジエンとケイ皮酸との付加反応^{6,7}

⁴ この反応機構中では 1 個ずつの電子の動きが表されている。これには巻き矢印のうち、釣り針型矢印「 \curvearrowright 」(矢じりが片翼) が用いられることに注意。

⁵ ケイ皮酸の合成経路は Appendix 8. A。

⁶ 紙面より手前側にのびる単結合を

▲
紙面より奥側にのびる単結合を
⋮
で表す。

⁷ 溶媒 (ベンゼン) は化学反応式の矢印の下に記すのが慣例である。

シクロヘキセンを加熱する場合、1,3-ブタジエンとエチレンを物質量比で 1 : 1 で生成することから、1,3-ブタジエンとエチレンの付加反応は可逆反応である⁸。よって、反応中間体はなく遷移状態のみを経由する反応経路を考えよう。以下、この遷移状態についてフロンティア軌道理論を用いて説明する。

図 8-4 に 1,3-ブタジエンおよびエチレンのヒュッケル分子軌道法による π 電子の分子軌道 (第 6 回) を示す。

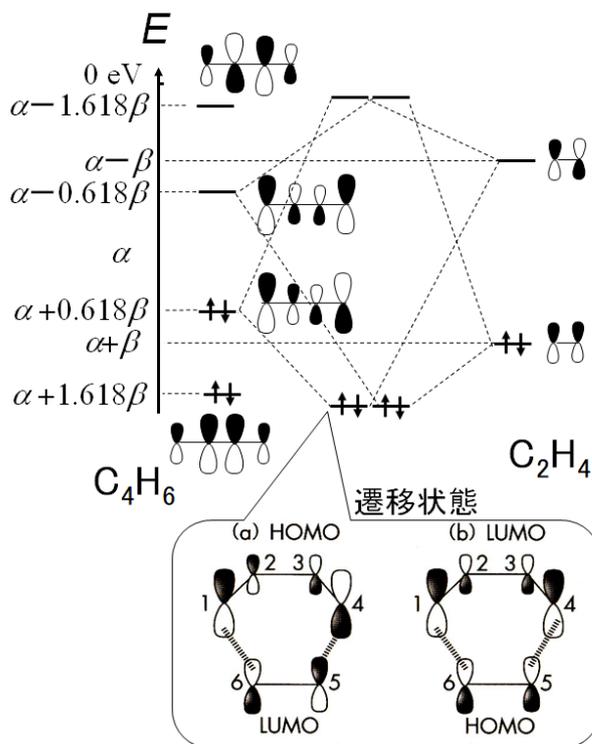
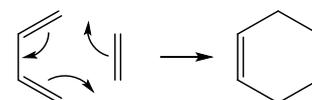


図 8-4 1,3-ブタジエンおよびエチレンのヒュッケル分子軌道法による π 電子の分子軌道および付加反応における遷移状態の幾何的配置

まず、1,3-ブタジエンの HOMO とエネルギー準位として近しいエチレンの π 電子の分子軌道は HOMO であるが、遷移状態の軌道を考えてもそこに電子を配置すると全電子のエネルギーは安定しないので、1,3-ブタジエンとエチレンの HOMO どうしでは遷移状態はつくらない。次に、1,3-ブタジエンの HOMO とエチレンの LUMO、および、1,3-ブタジエンの LUMO とエチレンの HOMO がそれぞれ同じエネルギー差をもつことから、これらの組み合わせを考える。これら分子が衝突する際、展開係数の大きな原子および周囲での軌道の重ね合わせが最大になるように図 8-4 の遷移状態の分子軌道を描くことができる。ここでポイントとなるのは、2 か所で軌道の重ね合わせが起きることである。 π 電子がこれらの遷移状態の分子軌道それぞれを占めると、 π 電子の全エネルギーが安定化することがわかる。つまり、1,3-ブタジエンとエチレンは、2 か所で分子軌道を同時に重ね合わせる遷移状態を経ることで、付加反応が進行すると理解できる⁹。この考え方は、共鳴法による反応中間体では説明を与えられなかった実験事実 (ビニルシクロブタンが全く生成しないこと、幾何異性体由来する混合物が得られないこと) を説明することができた。このように、遷移状態において、2 か所以上で軌道の重ね合わせが起こることで進行す

⁸ 2 つの二重結合の π 共役系化合物 (共役ジエンとよぶ) とアルケンが付加反応して不飽和 6 員環構造を形成する反応をディールス・アルダー反応とよぶ。この逆反応を、逆 (もしくはレトロ) ディールス・アルダー反応とよぶ。

⁹ 反応機構として巻き矢印で模式的に表すと下図のようになる。



電子対が実際に移動しているのではないことに注意する。

る化学反応を協奏反応とよぶ。

では、この付加反応では反応経路が常に一つで、付加物も常に一種類かというところではなく、複数の反応経路があらわれる例も報告されている。例えば、シクロペンタジエンとアクリロニトリルとの付加反応では、C=C 結合に結合する官能基がシクロペンタセン環の C=C 結合に近い側の付加体 (endo 体とよぶ) と遠い側の付加体 (exo 体とよぶ) の 2 つが生成する (図 8-5)。このとき、endo 体が主生成物になり、exo 体が副生成物になることが知られている。これは、シクロペンタジエンの π 電子の分子軌道とアクリロニトリルの C=C 結合の π 電子の分子軌道とが幾何的に重ね合う時に、ニトリル基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) の π 電子の軌道も副次的にシクロペンタジエンの π 電子の分子軌道と重ね合うことができれば (2 次相互作用とよぶ)、より安定化した遷移状態があらわれることになり、その結果、その反応経路の方で反応が速く進行することになり、endo 体が主生成物となる¹⁰。

10 第 6 回で説明したように、エンタルピーで比較した時、endo 体と exo 体がほぼ同じエンタルピーを示す場合はこの考え方のみで問題ない。しかし、endo 体が exo 体よりもエンタルピー的に不安定である場合もあり、その場合、主生成物は反応時間と反応温度で決まることにも注意しよう (熱力学的支配と速度論的支配)。

11 トロポンの合成経路は Appendix 8.B.

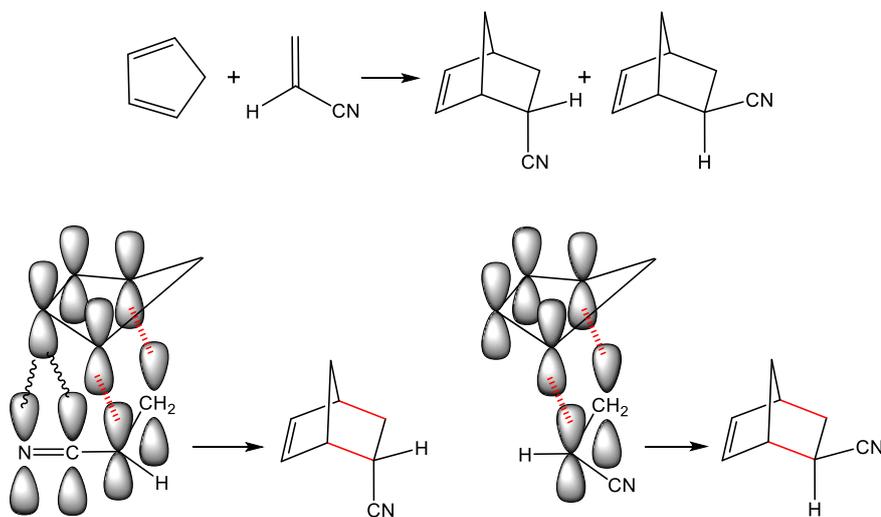


図 8-5 環化付加反応における endo 体と exo 体 (位相の違いは省略)

このように環を形成する付加反応 (環化付加反応とよぶ) は、C=C 結合が 3 個以上の π 共役系化合物でも進行することが知られている。図 8-6 はトロポン¹¹とシクロペンタジエンとの環化付加反応である。

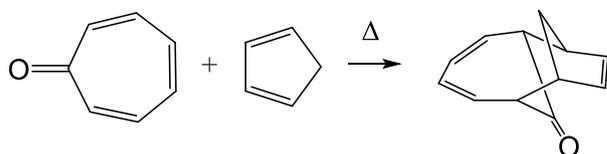
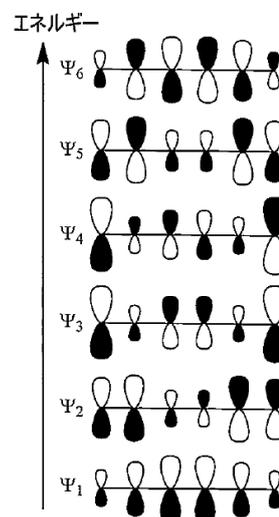
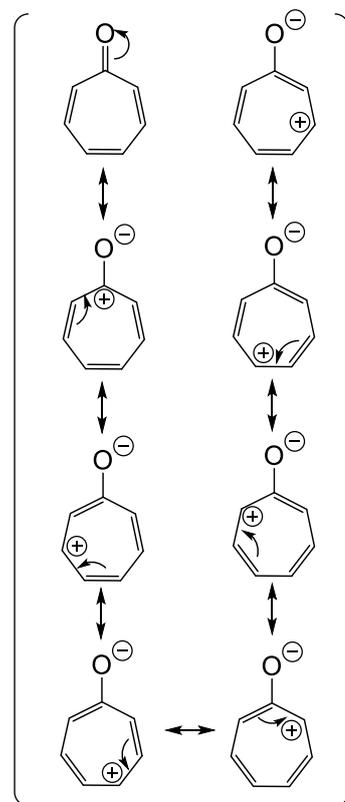


図 8-6 トロポンとシクロペンタジエンとの [6+4] 環化付加反応

トロポンでは、トロポンの C=O 結合の π 電子も含めると 8 個の π 電子があるが、共鳴構造を考えると、 π 共役系を構成するのは 6 個の π 電子であることから、この付加反応を [6+4] 環化付加反応とよぶこともある (これまでの 1,3-ブタジエンとエチレンや、シクロペンタジエンとビニルニトリルの付加反応はいずれも [4+2] 環化付加反応とよぶ)。このとき、トロポンの π 電子の分子軌道の一つは、1,3,5-ヘキサトリエンのそれと同一視でき、シクロペンタジエンの π 電子の分子軌道も 1,3-ブタジエンのそれとみなすこ



とで、この付加反応の進行は、これまでと同じく、遷移状態での分子軌道の重ね合わせによる協奏反応 (1,3,5-ヘキサトリエンの HOMO と 1,3-ブタジエンの LUMO の組み合わせ, および, 1,3,5-ヘキサトリエンの LUMO と 1,3-ブタジエンの HOMO の組み合わせ) によると理解できる。さらに, *exo* 体が主生成物 (実験的にも *endo* 体は観測されない) となるのは, *endo* 体ができる遷移状態における幾何的な配置では, トロポンの 3 位と 6 位の炭素原子での π 電子の分子軌道の位相と, シクロペンタジエンの 3 位と 4 位の炭素原子での π 電子の分子軌道の位相とが重なり合わず, 副次的な効果がむしろ抑制的にはたらき, その結果, 活性化障壁が高くなり, *endo* 体が生成する反応経路の反応速度がきわめて遅くなり, そうした抑制的な副次効果が生じない *exo* 体の方がこの反応で得られるようになることができる。

さらに, [2+2]環化付加反応も知られている。例えば, ケイ皮酸は, 溶液中だけでなく結晶をなしていても, それ自身で環化付加反応することで注目されている分子である (図 8-8)。この反応は加熱では進行せず, 紫外線照射下でのみ進行する (熱禁制・光許容の反応とよぶ)。

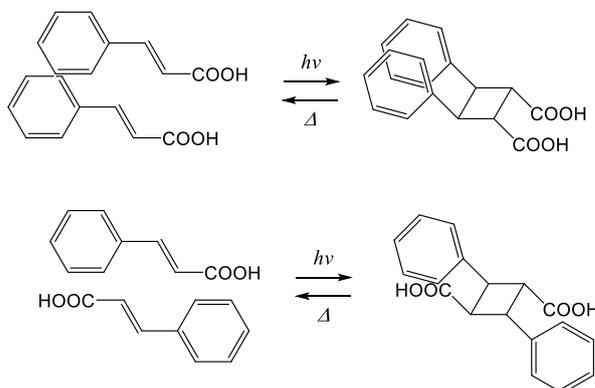
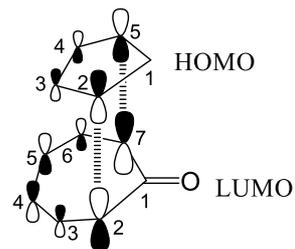


図 8-8 ケイ皮酸による光二量化反応 ([2+2]環化付加反応)。結晶中での分子の配向によって 2 種の付加体がそれぞれ得られる。

この反応機構も, C=C 結合の π 電子の分子軌道に注目したフロンティア軌道理論によって, 遷移状態での分子軌道の重ね合わせで理解できる (図 8-9)。基底状態どうしでは, LUMO と HOMO とで分子軌道を重ね合わせようとしても, 一部では位相が打ち消し合うため, 協奏反応のための遷移状態はできない。しかし, 紫外光照射により一方の分子が励起状態となると, 各分子軌道が 1 個の π 電子で占められることになり (SOMO とよぶ¹²⁾, この SOMO と LUMO もしくは HOMO とが重ね合わさることで, 協奏反応が進行する遷移状態をなすことがわかる。得られる付加体は 4 員環構造でありエンタルピ的に不安定な化合物 (正四面体頂点方向のなす角から著しく異なる結合角になり, 隣接する炭素原子の sp^3 混成軌道 (もしくは 2s と 2p 軌道からなる分子軌道) どうしの重ね合わせ領域が小さくなるため) であり, 紫外光照射を止めると, もとのケイ皮酸の分子に戻る。

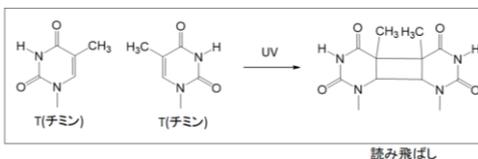
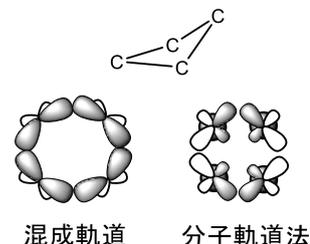
DNA を構成する核酸塩基のうち, チミンが, 紫外光照射によって [2+2] 環化付加反応することが知られている。これにより, 遺伝情報を読み込む酵素である DNA ポリメラーゼや RNA ポリメラーゼが正しく遺伝情報を読み込めず, 遺伝子複製や転写反応に支障が生じる。



12 SOMO :

半占軌道 (Singly Occupied Molecular Orbital)

図 8-9 において, SOMO-HOMO で弱め合う軌道と SOMO-LUMO で強め合う軌道とは, エネルギーとしてほぼ近いため, 遷移状態では, いずれの軌道にも電子が 1 個ずつ入る。



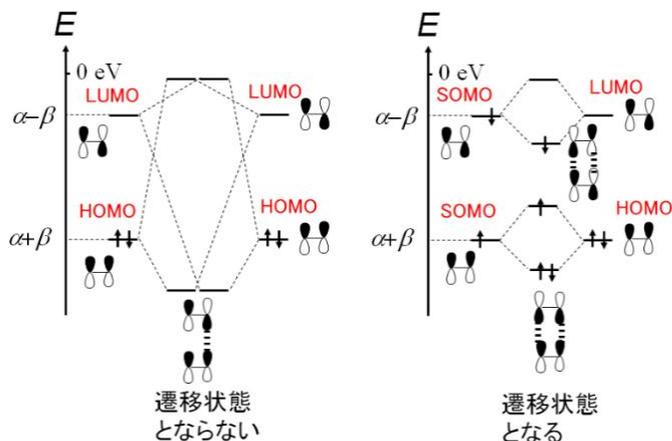


図 8-9 [2+2]環化付加反応の遷移状態 (C=C 結合の π 電子の分子軌道)。紫外線非照射の場合が左、照射の場合が右である。

このような[2+2]環化付加反応のみならず、熱禁制・光許容の環化付加反応は、[4+4] (アントラセンの光二量化) や[6+6] (トロポンの光二量化) の組み合わせ (図 8-10) でも起こることが知られている (これまでの[4+2] や[6+4]環化付加反応は、光禁制・熱許容の反応である)。

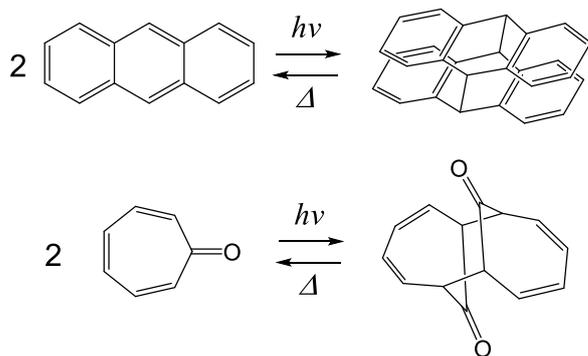


図 8-10 熱禁制・光許容である[4+4]環化付加反応と[6+6]環化付加反応

電子環状反応

環化付加反応と同じく、共鳴法で反応中間体を想定して実験結果を説明しようとするのが適さない化学反応がウッドワードらにより見出された。それは、加熱や紫外光照射により分子内で環化する反応 (電子環状反応とよぶ) に関する許容と禁制の関係である。図 8-11 に、2,4-ヘキサジエン 1 が加熱により環化する場合と紫外光照射により環化する場合の生成物をそれぞれ示す。これら生成物は、いずれの条件でも混合物とならずに一方のみ選択的に得られる点で、反応中間体の寄与があるとは考えられない。

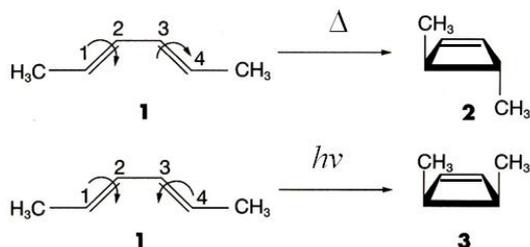


図 8-11 2,4-ヘキサジエン(1)の電子環状反応

したがってこの反応も遷移状態のみを考える。分子内の π 電子が関わる反応であるので、1,3-ブタジエンの4個の π 電子の分子軌道を思い起こすと、HOMOの π 電子は両末端の炭素原子で存在確率が高く、その位相は分子面で逆転している。したがって、1が分子としてエネルギーが高くなり遷移状態であるときに図8-12のように末端のメチル基 ($-\text{CH}_3$) が同じ向きに回転すると、分子軌道が重なりあうことで遷移状態が安定化し、活性化障壁が小さい反応経路があらわれると考えられる。このとき、中央に位置する2つの炭素原子にも結果的に二重結合が生じるのも、遷移状態であらたな分子軌道の重ね合わせが生じるためである。一方で、紫外光照射により、1の π 電子の1個が励起されて SOMO が生じる。この π 電子のエネルギーが最も高い SOMO は、1,3-ブタジエンで見れば、両末端の炭素原子で存在確率が高く、その位相は分子面で同じである。したがって、1が紫外光照射下で分子としてエネルギーが高くなり遷移状態であるときに図8-12のように末端のメチル基 ($-\text{CH}_3$) が反対の向きに回転すると、分子軌道が重なりあうことで遷移状態が安定化し、活性化障壁が小さい反応経路があらわれると考えられる。その結果、加熱条件と紫外光照射条件とでは、生成物が混合物とならずに、それぞれ選択的に閉環した生成物が得られると説明できた。遷移状態について、前者は同旋的回転、後者は逆旋的回転とそれぞれよび、生成物の観点からは、前者は熱許容・光禁制の反応であり、後者は光許容・熱禁制の反応とよぶ。

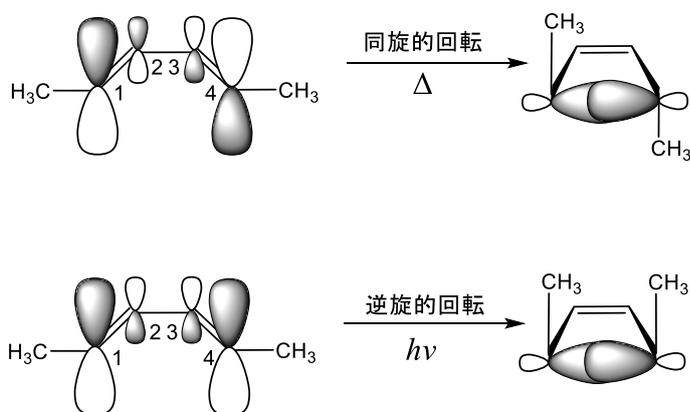
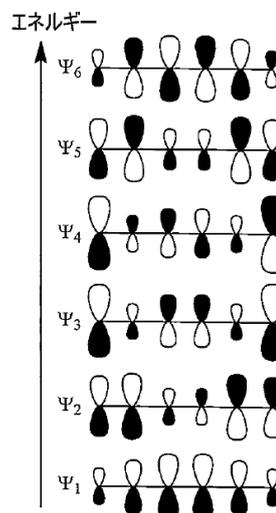
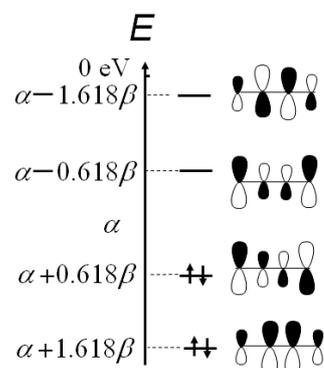


図 8-12 2,4-ヘキサジエン(1)の遷移状態

電子環状反応は、4個の π 電子の分子軌道をもつ化合物のみに限らず、6個、8個の π 電子の分子軌道をもつ化合物で起こる。図8-13は、2,4,6-オクタトリエンの電子環状反応を示す。この場合、1,3,5-ヘキサトリエンの π 電子の分子軌道を思い起こせば、加熱条件では逆旋的回転が、紫外光照射では同旋的回転が起こることがわかる。(2*E*, 4*Z*, 6*E*)-2,4,6-オクタトリエンである場合、逆旋的回転の電子環状反応で、分子面の同じ側に(紙面手前側に)メチル基がのびた生成物が選択的に得られる。また、2,4,6,8-デカテトラエンの電子環状反応(図8-13)では、加熱条件で同旋的回転、紫外光照射で逆旋的回転が起こる。その後も、6個の π 電子の分子軌道があるため、さらに電子環状反応が進行して、複雑な環状構造の化合物が得られる。WoodwardとHoffmannは、先の環化付加反応と電子環状反応など、 π 電子に関わる新たな化学反応に関して遷移状態の分子軌道で説明を与え



る体系（ウッドワード-ホフマン則¹³とよぶ）を構築し、有機合成化学の推進に大きく貢献した。

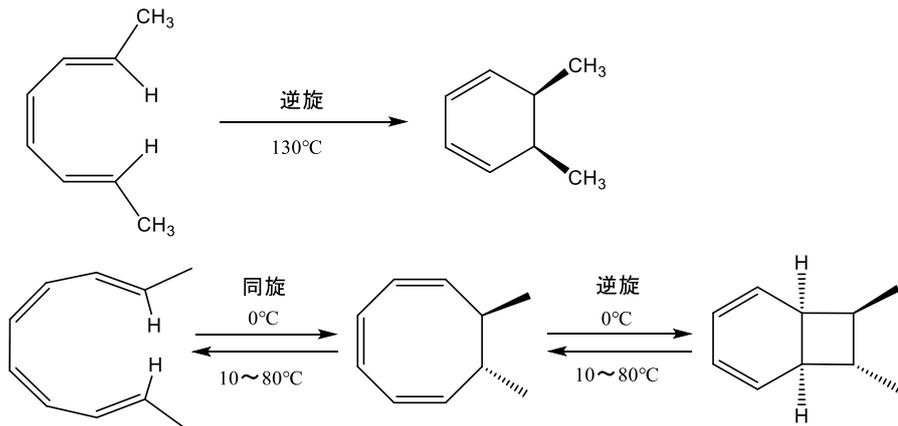


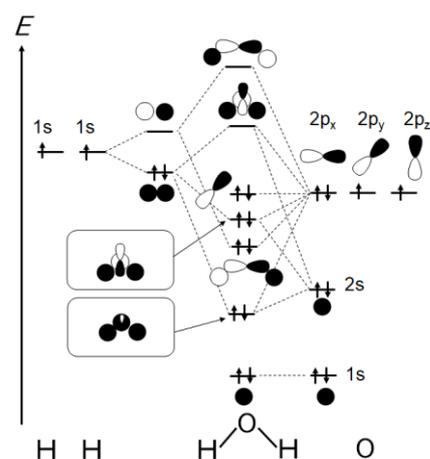
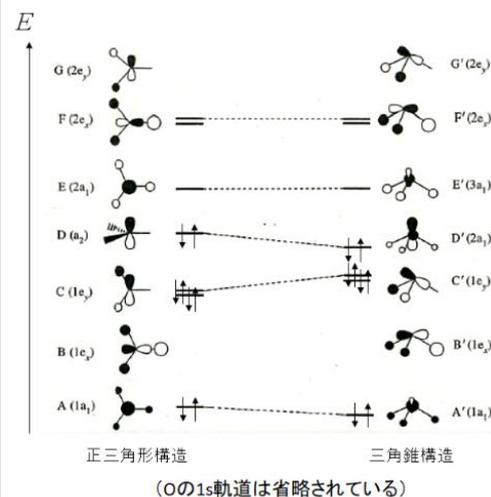
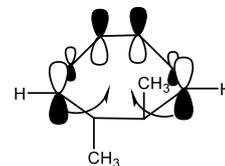
図 8-13 2,4,6-オクタトリエンおよび 2,4,6,8-デカテトラエンの電子環状反応

様々な無機化合物と C=C 結合との付加反応

第 7 回において、ハロゲン化水素やハロゲン分子による C=C 結合の付加反応を説明したが、それ以外の無機化合物と C=C 結合の付加反応についてもここで紹介する。まず、水分子との付加反応（水和反応とよぶ）を説明する。

実験結果として、水分子は塩化水素と異なり、それ自身のみでは C=C 結合と付加反応せず、酸 (H⁺) が少量必要であることが知られている。水中で H⁺ イオンは孤立しているのではなく水分子と結合して、H₃O⁺（オキソニウムイオン）として存在している。オキソニウムイオンはアンモニア分子と同様に、ウォルシュダイアグラムで電子を分子軌道に配置して考えると、三角錐構造であることがわかる。そして、C=C 結合の π 電子の HOMO に、エネルギー準位として近い LUMO は、H 原子の 1s 軌道のエネルギー準位に近い分子軌道であり、展開係数としては H 原子 1s 軌道の寄与が O 原子の 2s 軌道や 2p 軌道より大きいものであることがわかる。したがって、塩化水素のときと同様に（第 7 回）、C=C 結合の垂直方向から、H₃O⁺ が H 原子側から衝突した遷移状態をつくることを考える（図 8-14）。すると、H 原子が C=C 結合とあらたに結合をつくると、カルボカチオンが反応中間体として生じ、H₃O⁺ は水分子となる。次に、カルボカチオンは電子受容体となるため、水分子が電子供与体として遷移状態をつくることを考える（別の H₃O⁺ とカルボカチオンとは正電荷どうしで反発するので活性化障壁は著しく高くなる）¹⁴。水分子の HOMO（第 4 回）は、2 個の H 原子とは直交して残っている O 原子の 2p_y 軌道に由来する非共有電子対の分子軌道である。したがって、LUMO におけるカルボカチオンの空いている 2p_z 軌道と、HOMO である O 原子の非共有電子対の分子軌道とが、重なりを最大化するように、つまり、カルボカチオンを含む分子面の垂直方向から水分子が O 原子側から衝突するように、遷移状態をつくる反応経路で活性化エネルギーが低くなる（図 8-14）。すると、カルボカチオンに水分子が結合した状態で、あらたな反応中間体 (C-O+H₂) のオキソニウムイオンとなる。このオキソニウムイオンも電子受容体としてはたらくことから、別の水分子が電子供与体となり、遷移状態を同様につくることで、その結果、H₃O⁺ を生じ、自身はヒドロキシ基をもつ生成物（アルコールとよぶ）となる。上記をまとめると、H₃O⁺ は付加反応で消費

¹³ ウッドワード-ホフマン則そのものは、化合物の分子軌道全て（の対称性）を使って、環化付加反応や電子環状反応などの熱禁制/許容、光禁制/許容の反応機構を与えるものである。Appendix 8.C を参照。



¹⁴ ここでカルボカチオンと反応する電子供与体は OH⁻ ではない。酸性の水溶液で反応させているため、OH⁻ は H₃O⁺ や水分子に比べて著しく少ないからである。

されるが、再度生成され、C=C 結合はこの付加反応によりアルコールとなる (図 8-14)。反応前後で化学的性質が変わらず、反応速度を変化させる物質は触媒と定義され、水和反応では H_3O^+ が触媒にあたる。

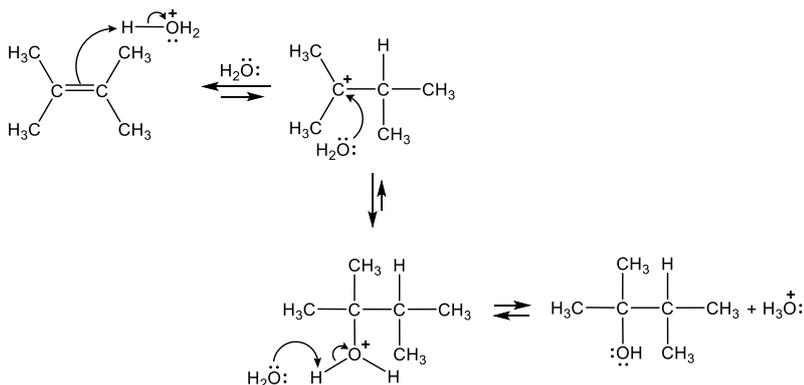


図 8-14 2,3-ジメチル-2-ブテンの酸による水和反応

水和反応もカルボカチオンを反応中間体とすることから、反応経路が 2 つ以上になることがあり、生成物の割合はこれまでの説明と矛盾しないものがほとんどである。例えば、2-メチルプロペンを酸触媒存在下で水和反応させると、主生成物は 2,2-メチルエタノール¹⁵、副生成物は 2-メチルプロパノールとなる (図 8-15)。2,2-メチルエタノールへの反応経路で生成する反応中間体のカルボカチオンは、2-メチルプロパノールのそれよりも安定であるためである。

¹⁵ *tert*-ブチルアルコールともよぶ (*tert* はターシャリーもしくはターシャルと読む)。

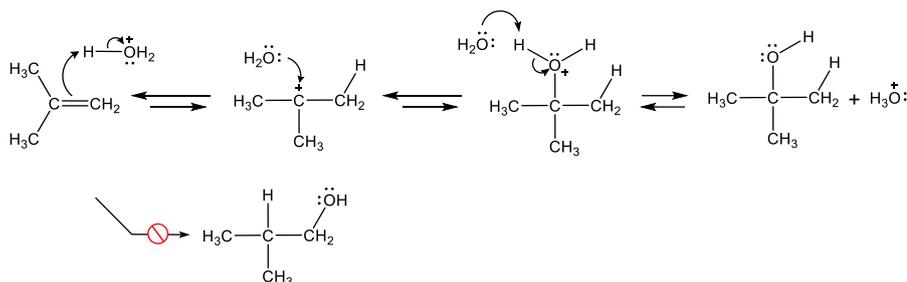
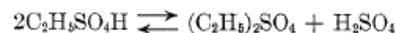
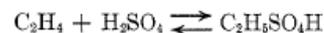


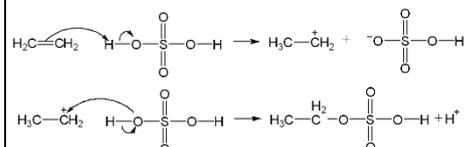
図 8-15 2-メチルプロペンの水和反応

その例外として代表的な反応の一つが、硫酸が触媒となるエチレンの水和反応である。第 7 回で説明した通り、最も不安定なカルボカチオンは、周囲に H 原子のみが存在するものである。つまり、エチレンの付加反応は、カルボカチオンを反応中間体とする反応経路だとほとんど進行しない。一方で、エチレンと硫酸はそもそも硫酸モノエチル (硫酸水素エチルともよぶ)、硫酸ジエチルを生成する反応が進行する¹⁶。これに H_3O^+ と水が加わることでエタノールが生成する (図 8-16)。

¹⁶ 各反応の化学反応式は、



であり、第 1 段階の反応機構は次の通り。



Harris, *J. Phys. Chem.* **67**, 802 (1963)

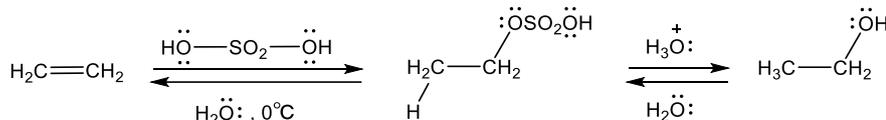


図 8-16 硫酸によるエチレンの水和反応

また、高濃度の強酸で C=C 結合の水和反応を行ったり、反応温度を高温で保持したりする場合、電子受容体である反応中間体のカルボカチオンと軌道を重ね合わせて遷移状態をつくる電子供与体が、他の分子の C=C 結合となることがある。その結果、二量化したり、さらに連結して高分子が生成したりする。停止反応は、プロトンが水分子に移る反応となる（脱離反応とよび、後述する）。図 8-17 と図 8-18 は、酸によるイソブテンの二量化および重合反応を表す。

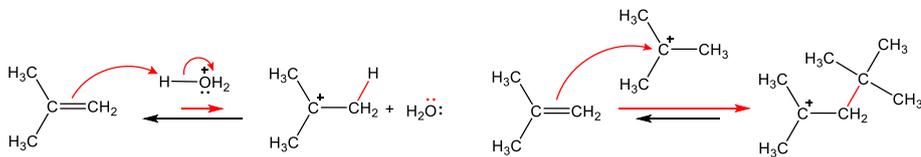


図 8-17 酸によりイソブテンからカルボカチオンが生成した後に、他のイソブテンと遷移状態を経てあらたにカルボカチオンを生成する過程

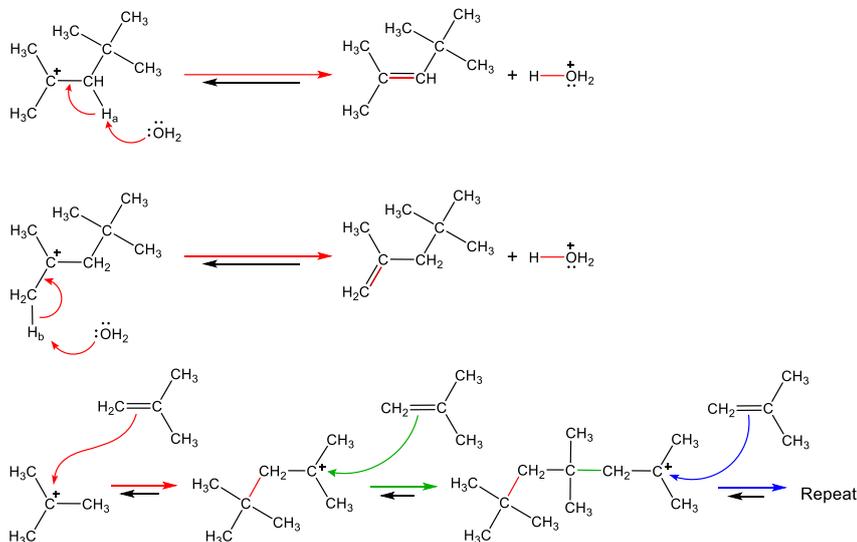
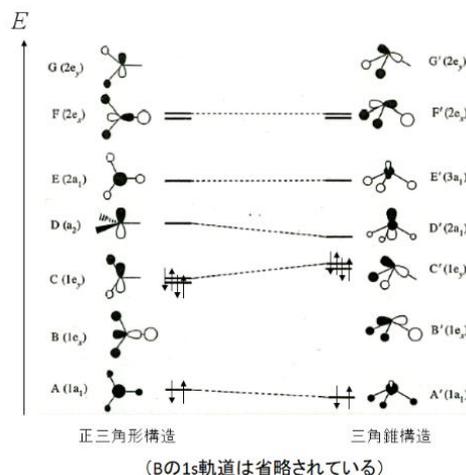


図 8-18 イソブテンのカルボカチオンを経由する二量化反応と重合反応

C=C 結合の付加反応は、ボラン (BH₃) とも進行する。これをヒドロホウ素化とよぶ。ヒドロホウ素化の実験結果は、C=C 結合のハロゲン化水素との反応や水和反応とは異なることが知られている。例えば、2-メチル-1-ブテンのヒドロホウ素化では、(2-メチルブチル)ボランのみが得られ、*tert*-ペンチルボランはほとんど観測されなかった (図 8-19)。反応中間体としてカルボカチオンが生成するならば、これまで説明してきたように、(2-メチルブチル)ボランが副生成物で *tert*-ペンチルボランが主生成物となるはずである。また、C=C 結合に直接結合している 2 個の H 原子が重水素 (D と表す) 原子となった *cis*-1-ヘキセンのヒドロホウ素化では、*cis* の配置のままの付加体のみが得られた (図 8-20)。これも、反応中間体としてカルボカチオンが生成するならば、*cis* の配置および *trans* の配置の付加体の混合物が得られるはずである。



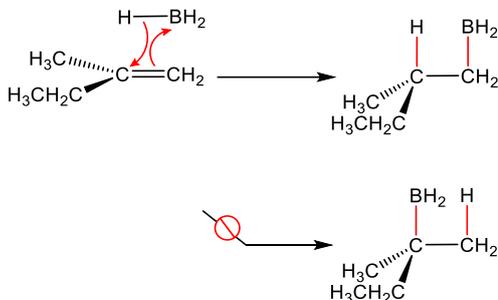
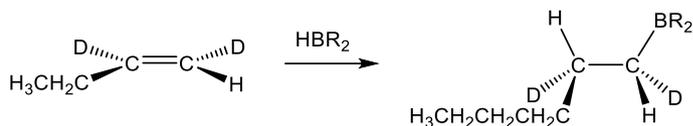
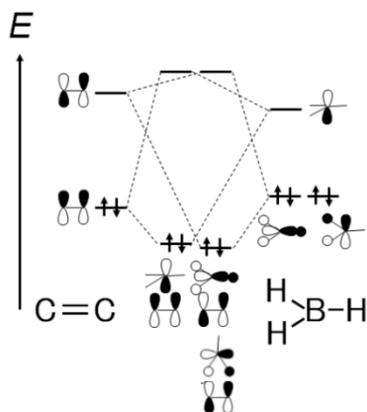

 図 8-19 2-メチル-1-ブテンのヒドロホウ素化¹⁷


図 8-20 重水素化した 1-へキセンのヒドロホウ素化 (R は炭化水素基)

つまり、ヒドロホウ素化の反応機構を反応中間体としてのカルボカチオンを用いて説明することは適さないことから、この反応は協奏反応であると考えられている。C=C 結合の π 電子の分子軌道に注目したフロンティア軌道理論により、C=C 結合の π 電子の分子軌道の HOMO に対して、エネルギーが最も近いボランの LUMO は、B 原子の軌道として残った空の $2p_z$ 軌道である。また、C=C 結合の π 電子の分子軌道の LUMO に対して、エネルギーが最も近いボランの HOMO は、B 原子の $2p_x, 2p_y$ 軌道と H 原子の $1s$ 軌道とが結合した分子軌道である (図 8-21)。これら分子軌道が遷移状態として重ね合わさる。


 図 8-21 C=C 結合の π 電子の分子軌道とボランの分子軌道との遷移状態

このとき、2-メチル-1-ブテンのヒドロホウ素化における遷移状態では、ボランは 2 つの向きで分子軌道を重ね合わせることが可能であるが、C=C 結合の周囲の官能基が構造として大きいほど、ボランが分子軌道を重ね合わせるための距離が遠くなり (立体障害とよぶ)、共鳴積分による遷移状態の安定化が阻まれる (図 8-22)。その結果、C=C 結合で H 原子が多く結合している側に B 原子が配置されるような遷移状態が安定化し、活性化エネルギーが小さくなることから、その反応経路の反応速度が高くなり、(2-メチルブチル)ボランが得られるようになる。ヒドロホウ素化では、反応物である C=C 結合の化合物の物質量を BH_3 のそれよりも多くすることで、B 原子にアルキル基が最大 3 個結合したボランまで生成する。この実験結果も上記の反応機構で説明できる。

¹⁷ 反応機構として巻き矢印で模式的に表しただけで、ヒドロホウ素化では電子対が実際に移動しているのではないことに注意する。

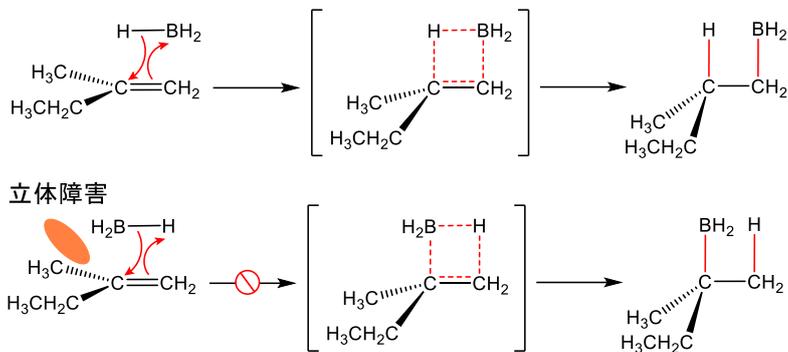


図 8-22 2-メチル-1-ブテンのヒドロホウ素化における立体障害

$C=C$ 結合の付加反応において、最も単純な水素 (H_2) 分子は、それのみで反応することはないことが知られている。しかし、金属パラジウムを含ませた活性炭 (Pd/C と表す) に水素分子を作用させると、この付加反応は進行する (水素添加反応とよぶ)。この反応機構は、固体が関わっていることから、分子軌道法やフロンティア軌道理論などが礎にしているシュレーディンガー方程式がより一層複雑となるため、水素添加反応に限っては古典原子論に立ち返り、次のように考えられている。まず、金属パラジウム表面や内部で水素分子は吸着され原子状に解離する。次に、 $C=C$ 結合をもつ化合物も、この金属パラジウム表面では π 電子をパラジウムに結合させて吸着する。よって、この分子が脱離する際には、原子状水素が 2 個反応した付加物として脱離することになる。表面や内部にある原子状水素が表面に結合した $\cdot C-C \cdot$ 結合に一方から結合するため、付加物の反応経路は一つとなる (図 8-24)。ボランや水素分子の $C=C$ 結合への付加反応のこのような特徴を syn 付加とよぶ¹⁸。

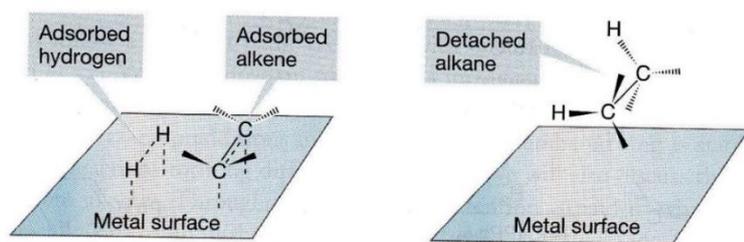


図8-24 Pd/Cの金属パラジウムによる水素分子のC=C結合への付加反応

$C\equiv C$ 結合の付加反応

ここでは、 $C\equiv C$ 結合の付加反応について説明しよう。 $C=C$ 結合の付加反応の実験結果と大きく異なるのは、 $C\equiv C$ 結合がハロゲン化水素と付加反応する際、反応中間体としてカルボカチオンの生成は極めて観測されにくいということである。また、 $C\equiv C$ 結合のほとんどの付加反応が *anti* 付加で進行する。この実験結果の説明として、反応中間体としてカルボカチオン¹⁸ではなく、フロンティア軌道理論を用いて遷移状態を考え、さらに反応中間体が三員環プロトニウムイオンの構造をなしているとする考え方が受け入れられている (図 8-25)。

¹⁸ 第7回で、臭素分子の $C=C$ 結合への付加反応は *anti* (アンチ) 付加とよばれりと述べた。

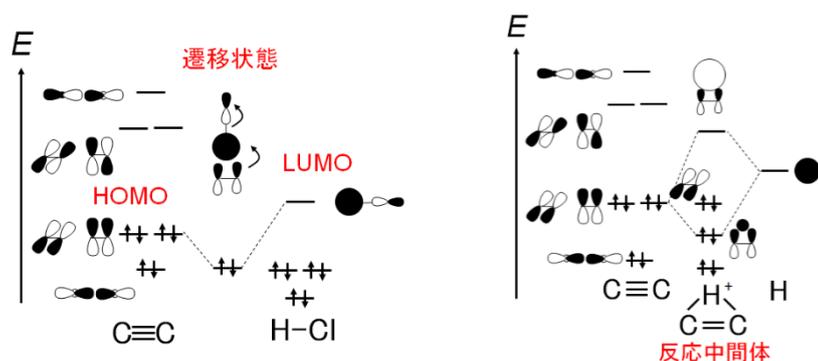


図 8-25 塩化水素による $C\equiv C$ 結合の付加反応の遷移状態 (左) と考える反応中間体の三員環プロトニウムイオンの分子軌道¹⁹ (右)

この反応中間体に塩化物イオンが反応する際は、反応中間体の側は LUMO, 塩化物イオンの側は HOMO (3p 軌道) の組み合わせで軌道を重ね合わせ、その結果、H 原子が結合した側とは反対側から塩化物イオンが結合することになる (anti 付加)。したがって、例えば、図 8-26 のように 3-ヘキシンが塩化水素と物質量比 1 : 1 で付加反応すると²⁰、2 つのエチル基は *trans* の配置となる。

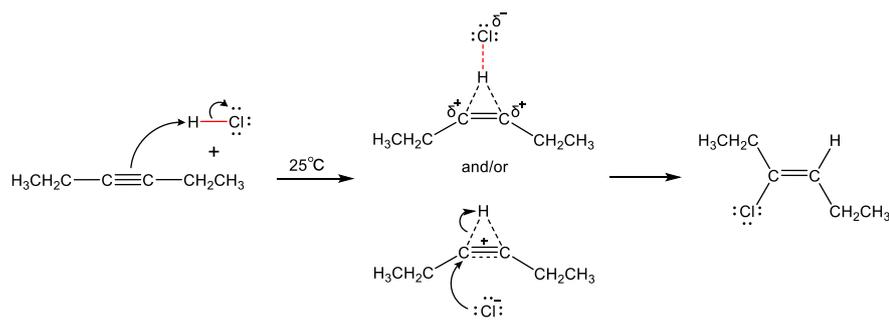


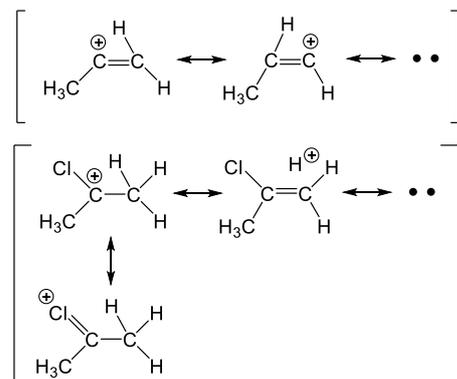
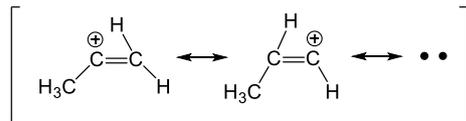
図8-26 3-ヘキシンの塩化水素との付加反応 (1 : 1 の物質量比で反応した場合)。

プロピンと塩化水素との付加反応 (図 8-27) では、反応経路が 2 つとなるが、2-クロロプロペンが主生成物となり、1-クロロプロペンは副生成物 (実際にはほとんど観測されない) となる。これは第 7 回で説明したように超共役によって反応中間体が安定化されるためと考えられている。もし塩化水素がプロピンに対して過剰量存在する場合には、2-クロロプロペンがさらに塩化水素と反応して、超共役による反応中間体の安定化のおかげで、2,2-ジクロロプロパンは主生成物となり 1,2-ジクロロプロパンは副生成物 (ただし、ほとんど観測されない) となる。 $C\equiv C$ 結合の付加反応の反応中間体である三員環プロトニウムイオンと、 $C=C$ 結合の付加反応の反応中間体であるカルボカチオンは、カルボカチオンの方が三員環プロトニウムイオンよりも安定である (共鳴法で比較してみよう) ため、2-クロロプロペンが生成する反応速度よりも 2,2-ジクロロプロパンが生成する反応速度が高くなる結果、プロピンと塩化水素と付加反応の全体として、反応条件によっては、2-クロロプロペンよりも 2,2-ジクロロプロパンの方が主生成物となることもある。

¹⁹ $C=C$ 結合の一つの炭素原子がカルボカチオンとなるビニルカチオン ($R^1-C^+=CHR^2$) は、飽和型のカルボカチオン ($R^1-C^+H-R^3$) よりも不安定であり、三員環プロトニウムイオンの構造となって反応中間体としてふるまうことが計算機シミュレーションからも支持されている。

Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 137, 10-12 (1987)

²⁰ 共鳴法でも三員環プロトニウムイオンの安定性を考えることができる。



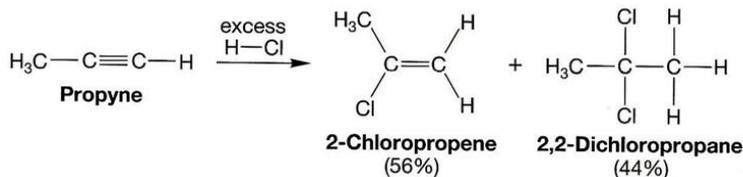
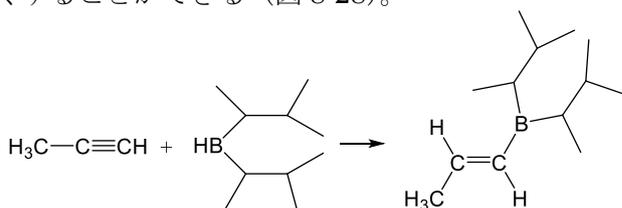


図 8-27 プロピンの塩化水素による付加反応

C≡C 結合は、この他にも、C=C 結合と同様に、環化付加反応、水和反応²¹、ヒドロホウ素化、水素添加反応²²が起こる。いずれの付加反応でも、反応条件によって、一次的に生成した C=C 結合がさらに付加反応することで二次的に生成物が生じる。一次的に生成した C=C 結合の生成物のみを得る一つの工夫としては、立体障害の大きな試薬を用いることで、C≡C 結合の付加反応よりも、続いて起こり得る C=C 結合の付加反応を著しく遅くすることができる (図 8-28)。


 図 8-28 プロピンのビス(2-メチル-2-ブチル)ボラン²³による付加反応

プロトン移動反応

これまで説明した水和反応において、酸 (HA) が水分子と結合してオキソニウム (H₃O⁺) イオンとしてふるまうと説明した。この反応は一般に



という化学平衡の化学反応式で表され、プロトン移動反応 (プロトン移動反応のうち、水と塩を生成する反応が中和反応である) の一つである。このとき、水分子を塩基、オキソニウムイオンを共役酸、A⁻を共役塩基とよぶのがブレンステッドによる酸・塩基の定義であり、ブレンステッドの酸とは H⁺を供与する化合物、塩基は H⁺を受容する化合物である。この化学平衡 (酸解離平衡とよぶ) の平衡定数 K_a を考えよう。H₂O が溶媒として大量に存在し、ほぼ純物質としてふるまう ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} \sim \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$) とみなせる場合、第 1 回で説明したように活量 a_i と化学ポテンシャル μ_i との間に

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (8.2)$$

が成り立つ中で $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ となる。したがって、理想溶液とみなせる場合、各分子・イオンの濃度を用いて

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8.3)$$

とかける。pH ($-\log[\text{H}^+]$) と同様に pK_a を定義することができ

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (8.4)$$

である。第 1 回で説明したように、この反応の標準ギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G^\circ$ は温度 T において (R は気体定数)

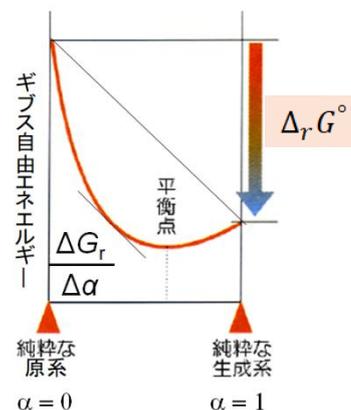
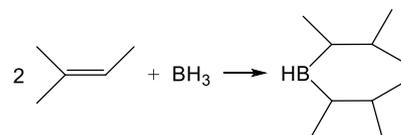
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a = \text{p}K_a \times RT \ln 10 \quad (8.5)$$

とかけることから、温度が同一であれば、pK_a が小さいほど (負の値もありえる)、 $\Delta_r G^\circ$ も小さくなることから、酸は解離した方が安定になる、つまり強い酸であることが導かれる。逆に pK_a が大きい化合物は、 $\Delta_r G^\circ$ も大

²¹ C≡C 結合の水和反応には、一般に、水銀(II)イオンを触媒に用いる。得に、硫酸と硫酸水銀を用いると、エノールが生じて、安定なケトへと互変異性化反応が起こる (第 5 回 P.17)。

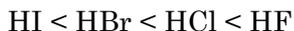
²² 水素添加反応において、C≡C 結合を 1 分子分の H₂ 分子のみと付加反応して CH=CH 結合をつくる触媒は有用であり、その一つは炭酸カルシウムに担持した金属パラジウムを酢酸鉛で処理したもので、リンドラー触媒とよばれる。

²³ 2-メチル-2-ブテンと過剰量の BH₃ を反応させると、二置換体ボランまで反応が進行するが、立体障害のため三置換体を生じる反応は著しく遅くなる。その結果、ほぼ二置換体ボランのみを得ることができる。

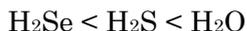


きくなるため、弱い酸もしくは塩基となる。この場合、逆反応において、共役酸が強い酸としてはたらく。

ハロゲン化水素で平衡定数の実験値を比較すると、 pK_a が小さい順に



である。つまり、 HI は解離して I^- イオンとなっている方が安定である。一方、 HF も F^- イオンの方が安定であるが、安定化の程度は I^- イオンより小さい。この序列は原子径の大きさに起因すると考えられている。つまり、原子径が大きい順に $I > Br > Cl > F$ であり、水素原子との結合距離が大きいほど解離エネルギーが小さい（第 4 回 P.12 を参照）から解離しやすいと考えることができる。酸素族の水素化物は、 pK_a が小さい順に



となる実験値についても、同様の理由で説明可能である。

同じ周期で平衡定数の実験値を比較すると、 pK_a が小さい順に



である。この序列は電気陰性度の大きさに起因すると考えられている。電気陰性度は大きい順に $F > O > N > C$ となっており、水素原子との間に存在する共有電子対が、どの程度水素原子から遠ざかる（第 5 回では、線形結合で求めた分子軌道における各原子軌道の展開係数の大きさで説明した）のかを指標として理解でき、陰イオンの安定性は

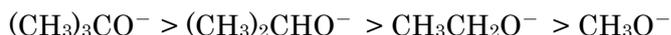


と考えることができる。

アルコールについて、気相での平衡定数を比較すると、 pK_a が小さい順に



である²⁴。これも陰イオンの安定性から説明される。陰イオン（アルコキシドイオンとよぶ）の安定性が

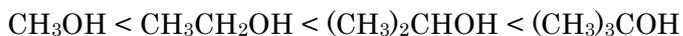


の序列となるのは、 $C-O^-$ の 2p 軌道(HOMO)と隣接のメチル基の LUMO とが重なり合って、 $C-O^-$ の HOMO がより安定化されるためと考えられている。同様の考え方は、オキソニウムイオンで平衡定数の実験値を比較すると、 pK_a が小さい順に



となることにも適用できる。 $R^1O^+HR^2$ は解離して R^1OR^2 となっている方が安定である。 $CH_3O^+H_2$ も同様に解離して CH_3OH となっている方が安定である。その程度が $R^1O^+HR^2$ の方が大きいのは、酸素原子の非共有電子対の 2p 軌道(HOMO)と隣接する 2 つのアルキル基の LUMO とが重なり合って、HOMO がより安定化されるためである。

しかし、水溶液中でのアルコールは、平衡定数の実験値を比較すると、 pK_a が小さい順に

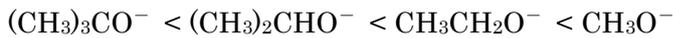


となる。これは、溶媒である水の溶媒和、つまり水和（第 3 回 Appendix 3. G を参照）で説明される²⁵。つまり、プロトンが解離した後の $C-O^-$ は、メチル基など置換基が $C-O^-$ の周囲に多く存在するほど、分極した水分子が近接しにくくなるため、より不安定になる。よって、水溶液中での陰イ

²⁴ イオンサイクロトロン共鳴型質量分析計という装置で、高真空中でアニオンになった化学種がプロトンと反応して中性に戻る時のエンタルピー変化量（プロトン親和力）を計測することができ、そこから pK_a を導く。

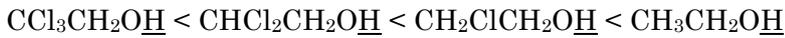
²⁵ 水溶液中におけるこれらのアルコールの pK_a の序列を、アルキル基が電子供与性であることを理由に説明されることがあるが、実験的には気相中の pK_a の序列を説明できなくなる。

オンの安定性の序列は



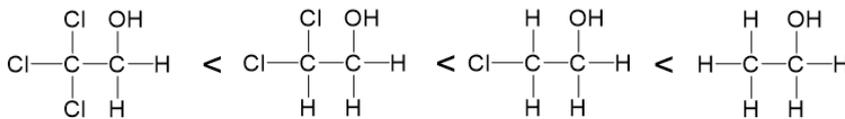
となることが理解される。

一方、ハロゲンを含むアルコールについて、水溶液中での平衡定数を比較すると、 $\text{p}K_a$ が小さい順に



である。これは共役塩基において、 $\text{C}-\text{Cl}$ 結合がもつ分極がつくる電場が $\text{C}-\text{O}^-$ の周囲に形成され (図 8-29)、それにより負電荷が安定化されると考えられている。この効果を誘起効果とよぶ。

$\text{p}K_a$ の序列



共役塩基の安定性の序列

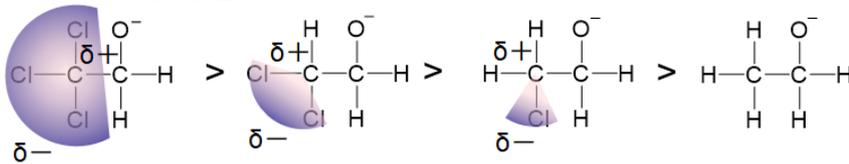


図 8-29 誘起効果による負電荷の安定化

また、酢酸とエタノールを比べると、エタノールの方が酢酸よりも $\text{p}K_a$ が極めて大きい。これは、酢酸が酸解離して生じる共役塩基の $\text{C}-\text{O}^-$ の負電荷が π 電子の共鳴によって安定化される一方で、エタノールが酸解離して生じる $\text{C}-\text{O}^-$ の負電荷は安定化されないことが要因と考えられている (図 8-30)。

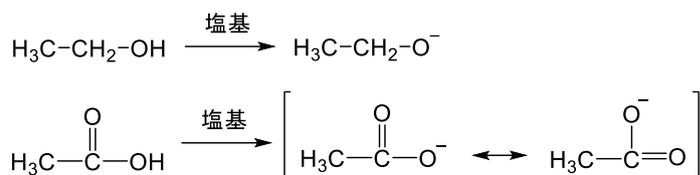
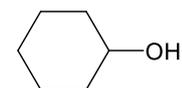


図 8-30 酢酸の酸解離における共鳴 (アセテートの安定化)

フェノールとシクロヘキサノールの $\text{p}K_a$ を比べると、シクロヘキサノールの方がフェノールよりも極めて大きい。これは、フェノールが酸解離して生じるフェネートが安定化する (図 8-31) 一方で、シクロヘキサノールが酸解離した陰イオンは安定化されないことが要因である。



シクロヘキサノール

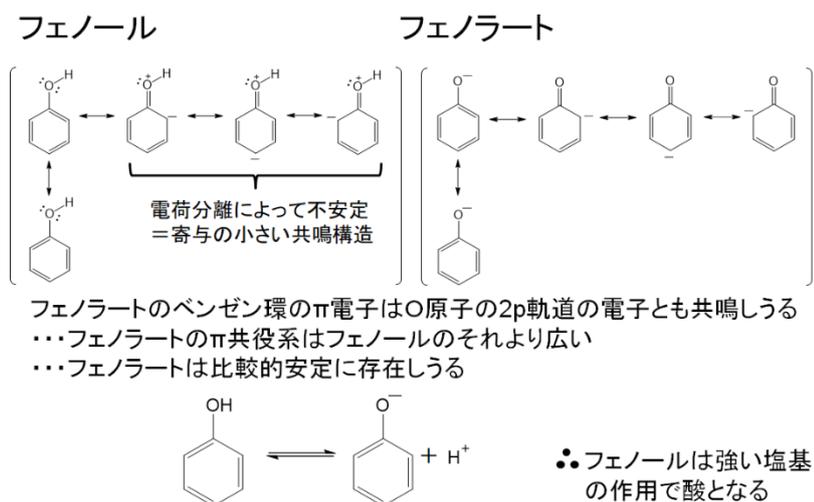
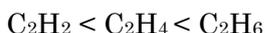


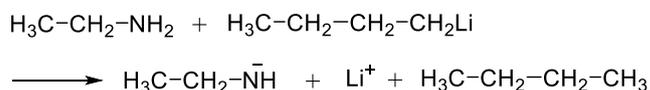
図 8-31 フェノールの酸解離におけるフェノラートの芳香族性

最後に、水中のエタン、エチレン、アセチレンを比べると、 pK_a の小さい順に、



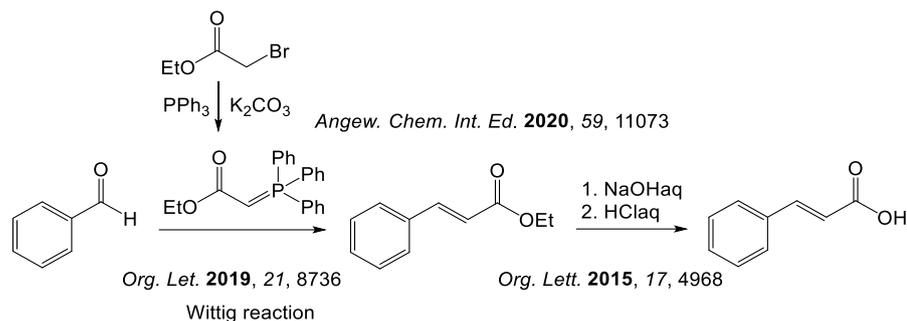
という実験結果がある。特に、アセチレンは金属と塩を形成する（アセチリドとよぶ）。これは、分子軌道として炭素原子の 2s 軌道の寄与が相対的に大きいほど、2p 軌道よりも 2s 軌道のエネルギー準位が低いために、全電子のエネルギーが下がるからである。-C≡CH 結合に直接結合した H 原子はプロトンとして解離し、-C≡C⁻ は比較的安定な陰イオンとなる。

以上のように、プロトン移動反応における酸の強さ（酸性度とよぶ）の序列は、①原子径、②電気陰性度、③共役塩基の陰イオンの安定性（共鳴、芳香族性、軌道の結合、誘起効果）、④溶媒和、のいずれか、もしくは、複合させて説明することが可能である。そして、プロトン移動反応におけるプロトン供与とプロトン受容の組み合わせも理解される。これは塩基の強さについてもあてはめることができる。例えば、アミンに強力な塩基（例えば、ブチルリチウム）を反応させると、ブタンの生成にともなって、アミドイオン（-N⁻H）のリチウム塩が生じる（図 8-32）。これはアミンが極めて弱いながらも酸としてはたらくことを意味しており、アミドイオンはもとのアミンよりも強い塩基となる。

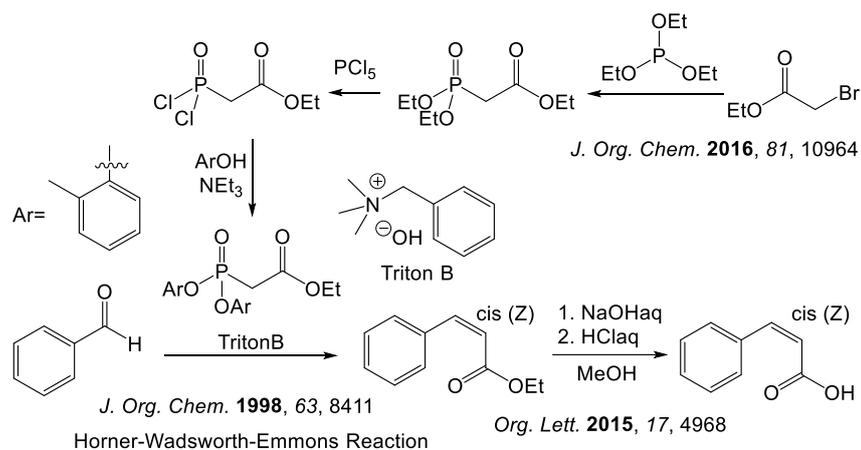

 図 8-32 アミン ($pK_a \sim 36$) とブチルリチウムとのプロトン移動反応。ブタンの pK_a は 50 以上である。

Appendix 8.A ケイ皮酸の合成経路

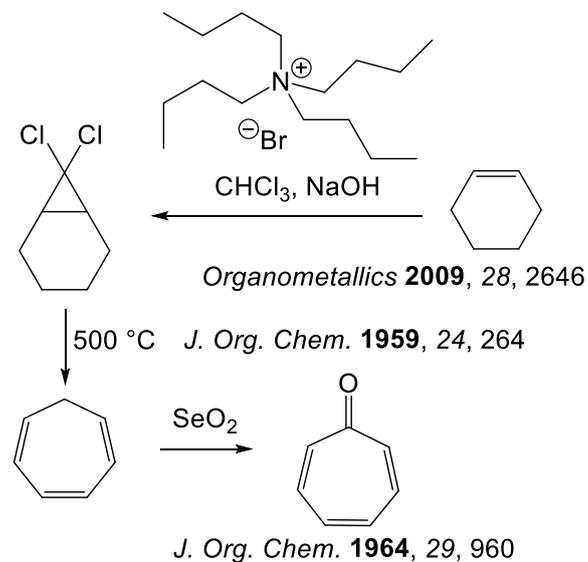
(E)-ケイ皮酸



(Z)-ケイ皮酸



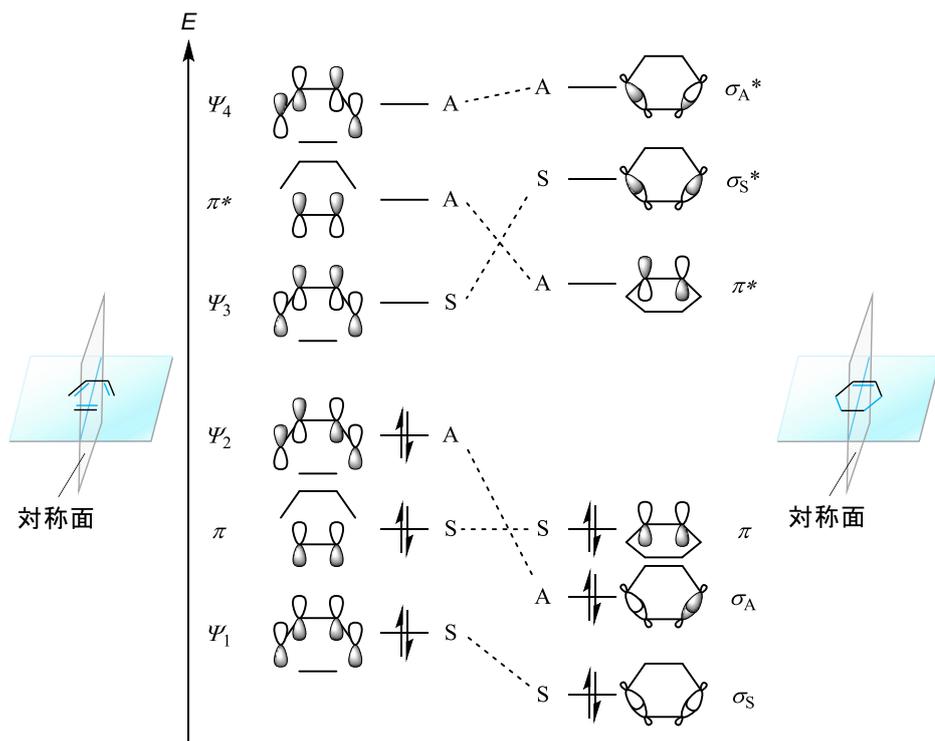
Appendix 8.B トロポンの合成経路



Appendix 8.C 軌道相関図とウッドワード-ホフマン則

フロントティア軌道理論は、HOMO と LUMO の軌道の重ね合わせだけを調べても反応が許容であるか禁制であるかを説明するものだが、ウッドワード-ホフマン則は、全軌道の対称性を調べて反応の特徴に説明を与える。例えば、[4+2]環化付加反応は下図のように考える。対称面に関して対

称な軌道 (S) と反対称な軌道 (A) をみわけ、エネルギー準位の低いものから、エネルギー準位の近い同じ対称性の軌道どうしをペアにして実線で結ぶ。この例の場合、結合性軌道どうしで相関していることがわかる(ただし、同じ対称性の軌道は交差してはならない、例えば、対称性の軌道 (S) において反応物側の ψ_1 と生成物側の π 、および、反応物側の π と生成物側の σ_S をペアにして結ぶことはできない)。この結果、[4+2]環化付加反応は熱反応が許容(光反応が禁制)であると導かれる。結合性軌道と反結合性軌道どうしで相関している場合は、光反応が許容(熱反応が禁制)となる。



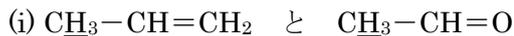
演習問題

周期表の一部は以下の通りである。

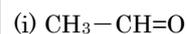
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

[8-1]

次の(i)~(iii)で示された2つの化学種では、どちらが強い酸か答えよ。下線の水素原子が解離する反応が第一段階で起こるものとする。



[8-1]の略解：


[8-2]

 1,3-ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ と熱許容・光禁制の付加反応をすることで7員環化合物を与えるのは、アリルカチオン C_3H_5^+ とアリルアニオン C_3H_5^- のどちらであるかを答えよ。

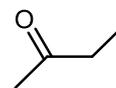
[8-2]の略解：

アリルカチオン

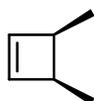
[8-3]

 2-ブチン $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ に水を等モルで付加して得られる化合物のうち、最安定なものの構造式を示せ。

[8-3]の略解：


[8-4]

次の化合物に紫外線を照射すると開環して生じる主生成物の構造式を、立体構造がわかるように示せ。



[8-4]の略解：

