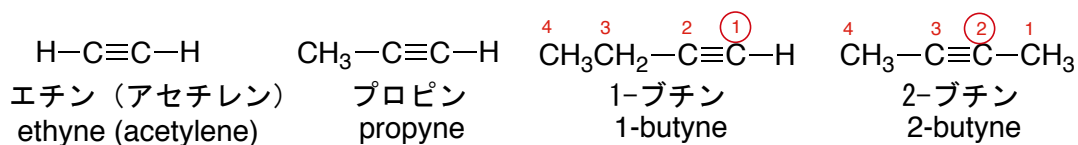


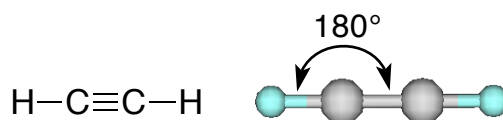
第 1 回 「アルキンへの求電子付加反応」

今回は、炭素・炭素三重結合を持つ化合物について学ぶ。このような化合物をアルキン alkyne と総称する。最も簡単なアルキンはアセチレン acetylene $\text{HC}\equiv\text{CH}$ である。アルキンの系統的名称は、同じ炭素骨格を持つアルカンの名称の末尾の $-\text{ane}$ を $-\text{yne}$ に変えたものである。アセチレンの系統名はエチン ethyne となる。三重結合の位置を示す必要がある時には、主鎖に位置番号をつけて、三重結合の炭素の小さい方の番号で示す。

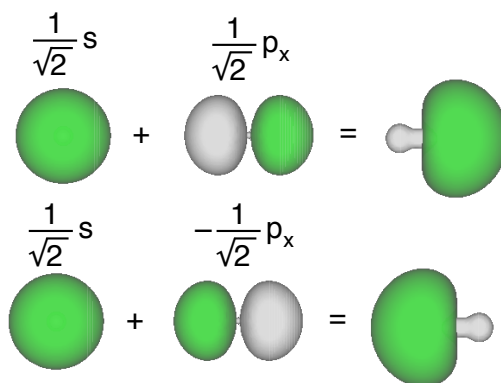


1. 三重結合を構成する分子軌道

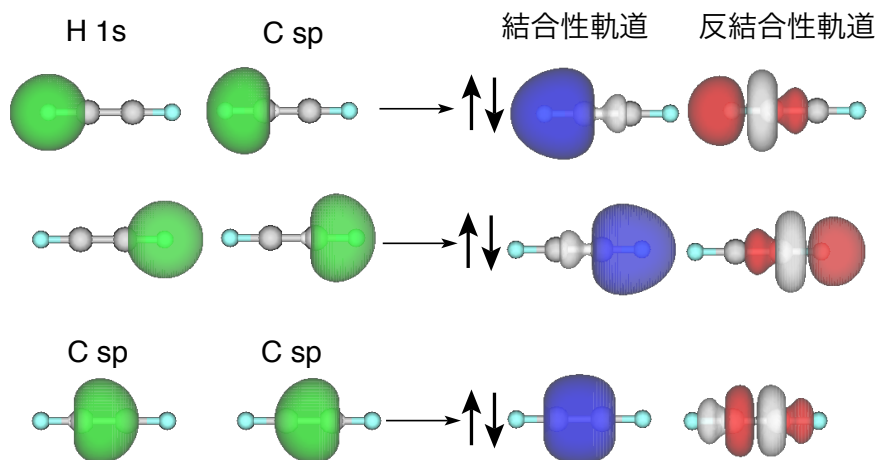
アセチレンは直線分子である。従って、炭素原子からは互いに 180° の角度をなす 2 本の結合が出ている。



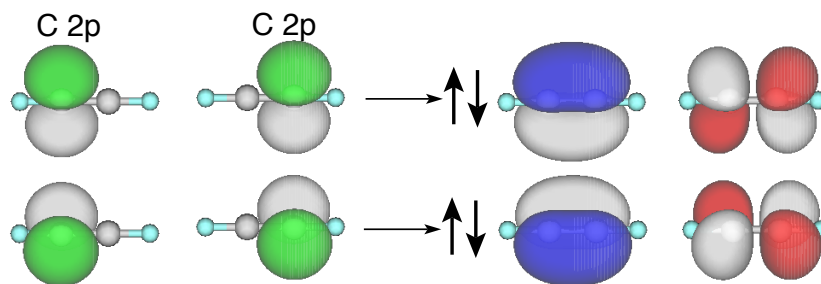
この結合は、 sp 混成軌道によって作られる。 sp 混成軌道とは、 s 軌道と 1 つの p 軌道が混じり合って生成する 2 つの等価な軌道である。



アセチレンでは、炭素原子の sp 混成軌道と水素原子の $1s$ 軌道から $\text{C}-\text{H}$ σ 結合が作られ、2 つの炭素原子の sp 混成軌道から $\text{C}-\text{C}$ σ 結合が作られる。



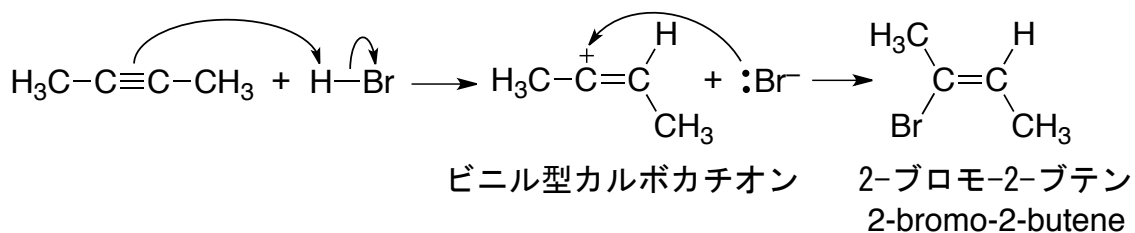
それぞれの炭素原子には、2つの p 軌道と 2 個の価電子が残っている。これらが図のように混じり合って、2本の π 結合を作る。1本の σ 結合と 2本の π 結合を合わせて、三重結合となる。



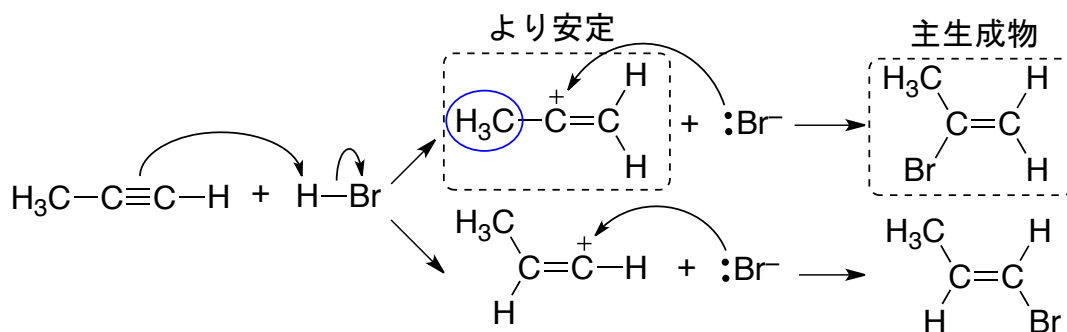
アルキンの三重結合が炭素鎖の末端にあるとき、これを末端アルキン terminal alkyne と呼ぶ。末端アルキンでないアルキンは、内部アルキン internal alkyne と呼ばれる。末端アルキンと内部アルキンはしばしば反応性に大きな差がある。

2. アルキンへの HBr の付加反応

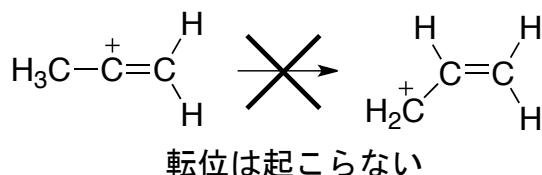
アルキンは π 電子を持っているので、アルケンと同じように求電子付加反応を起こす (注 1、2)。



注 1：これまでは、巻き矢印を書くときには、ローンペアをすべて明示していた。今後は、反応



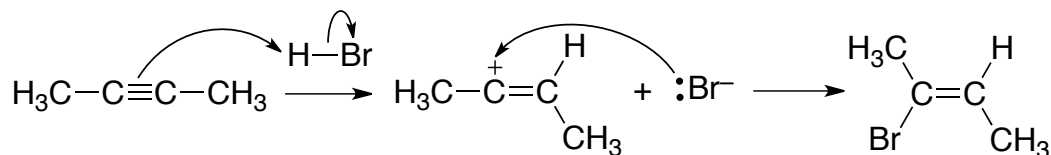
なお、ビニル型カルボカチオンでは、カルボカチオン転位は起こらない。これは、遷移状態での構造変化があまりにも大きく、活性化エネルギーが極めて大きくなってしまいうためである。



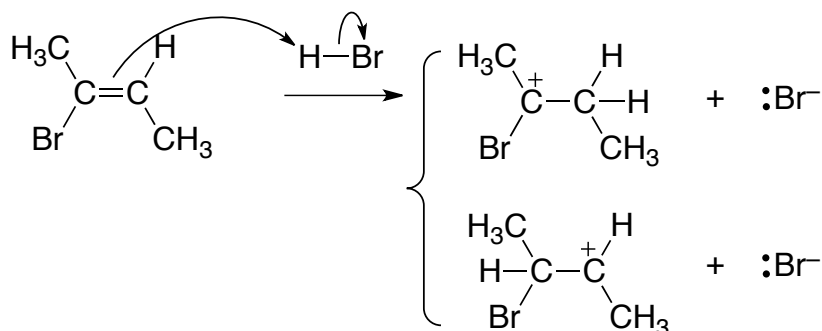
3. アルキンと 2 当量のハロゲン化水素の反応

アルキンと「2 当量」のハロゲン化水素の反応について、考えてみよう。「2 当量」とは、物質量が 2 倍であることを示す。アルキンと 1 当量の HBr の反応ではブromoアルケンが生成することを前節で学んだ。ブromoアルケンは二重結合を持つため、反応系中に HBr が残っていたら、さらに付加反応が進行することが予想できる。

2-ブチンの反応について考える。まず、ブromoアルケンが生成する。



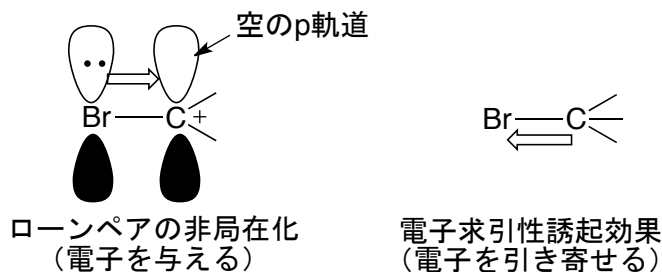
二回目の HBr の付加では、二通りのカルボカチオン中間体が生成しうる。



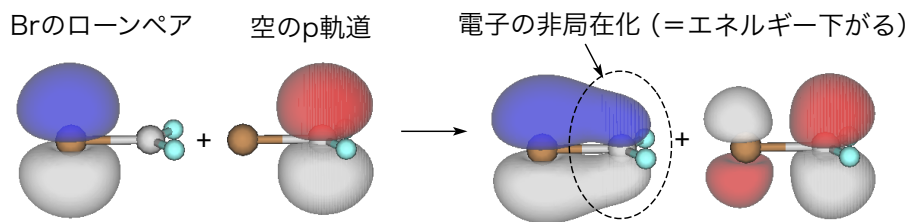
前節と同じように、カルボカチオン炭素に結合している置換基が安定化に寄与できるかどうかを調べてみる。上段のカルボカチオン中心にはメチル基・エチル基・臭素原子が、下段のカルボカチオン中心にはメチル基・1-ブロモエチル基・水素原子が結合している。

今までのカルボカチオンと異なるのは、臭素原子が結合していることである。今まで登場したカルボカチオンは「炭素・水素原子のみ」から成っていたので、安定化の効果としては「アルキル基の超共役」だけを考えればよかった。しかし、カルボカチオンの置換基に、炭素・水素以外の原子が含まれている場合は、超共役とは全く異なる影響を考える必要が出てくる。

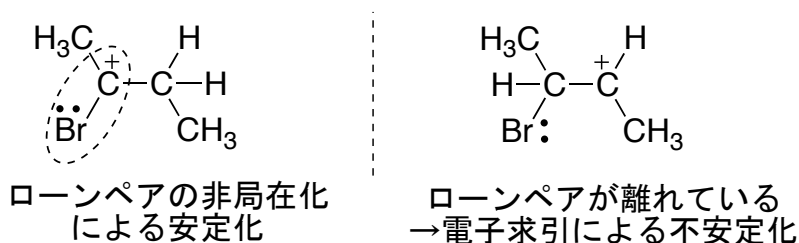
臭素原子・塩素原子は、カルボカチオンの安定性に対して、二つの相反する効果を持つ。一つは、「臭素（塩素）原子上のローンペア電子を、カルボカチオンの空軌道に与える」という効果である。これをローンペア電子の非局在化 delocalization of lone pair electrons と呼ぶ。この効果は、カルボカチオンを安定化する。もう一つは、「電気陰性度が高いために、 σ 結合の電子を自分の方に引き寄せる」という効果である。これを電子求引性誘起効果 inductive electron withdrawal と呼ぶ。この効果は、カルボカチオンを不安定化する。



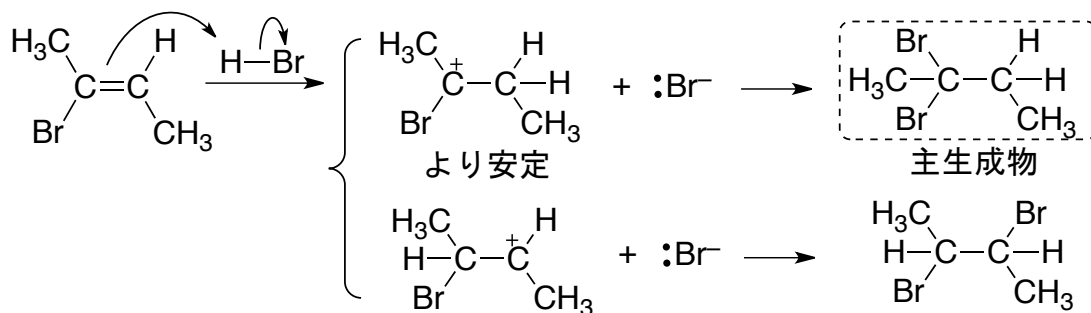
ローンペア電子の非局在化の様子を、分子軌道を使って図示すると、下のようになる。非局在化のときに現れる新しい分子軌道は、2つの p 軌道を使って π 結合を作るときとよく似た形をしている。軌道同士の重なり合いが大きいため、ローンペア電子の非局在化の効果は、 σ 電子の非局在化による超共役の効果よりもずっと大きい。



ローンペア電子の非局在化は、臭素原子がカルボカチオン炭素のすぐ隣、つまり直接結合している場合にのみ働く。この場合は、電子求引性誘起効果よりもローンペアの非局在化の方が強く効くため、カルボカチオンは安定化される。一方、炭素が結合1つ分離している場合は、非局在化の効果は働かない。電子求引性誘起効果も小さくはなるが、非局在化効果と異なり突然ゼロにはならない。従って、この場合は電子求引性誘起効果だけが残って、カルボカチオンは不安定化される。

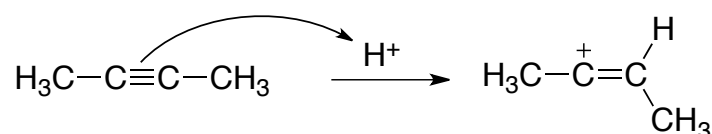


そこで、下の反応では、より安定なカルボカチオンを経由する 2,2-ジブロモブタンが主生成物となる。



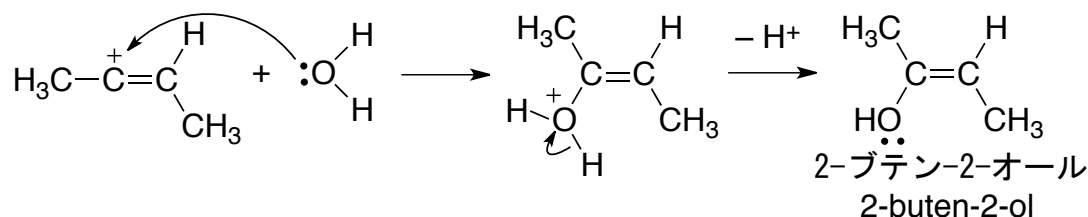
4. アルキンの水和 (1) : 酸触媒による内部アルキンの水和

アルケンと同様に、アルキンも水の付加反応を起こす。まず、内部アルキンである 2-ブチンに対する水の付加反応について考えてみよう。この反応は、アルキンに対する H^+ の求電子付加によって開始される (注 3)。

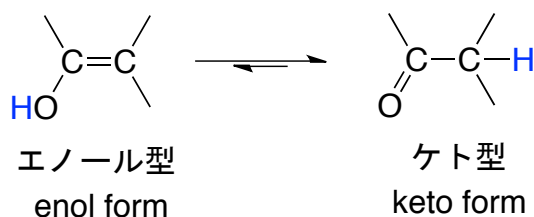


注3：ここで「H⁺」と書いたものは、実際には水とプロトンが結合した「H₃O⁺」である。酸触媒の反応機構を書く場合、このように「H₃O⁺」を「H⁺」と簡略化することが多い。H⁺が脱離する段階も、本当は H₂O が H⁺を受け取って H₃O⁺となるのだが、受け取るものを明記せずに「H⁺が外れる」ように書くことが多い。

生成したビニル型カルボカチオンに対して水が求核攻撃し、続いて H⁺が脱離すると、図のようなアルコールが得られる。

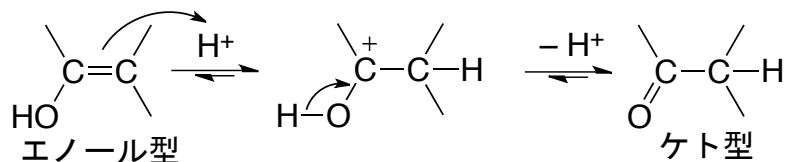


このアルコールは、炭素-炭素二重結合の一方の炭素原子に OH が結合している。このようなアルコールをエノール enol と呼ぶ。エノールは、下に示すように、カルボニル基 (C=O) を持つ異性体との間で平衡状態にある。通常は、ケト型の異性体の方が圧倒的に安定であり、この平衡は大きく右側に偏っている。

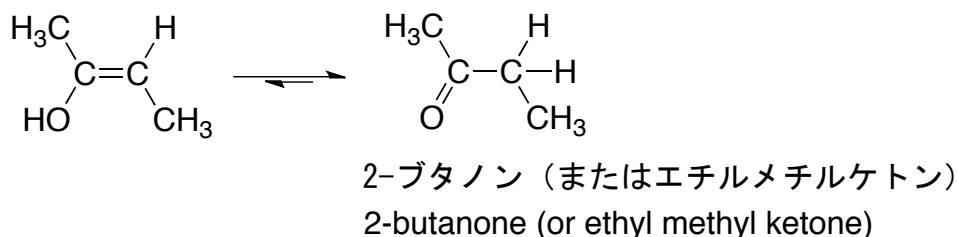


これらの異性体を、ケト-エノール互変異性体 keto-enol tautomer と呼ぶ。互変異性体とは、互いに速い平衡にある構造異性体のことである。

酸触媒でのケト-エノール互変異性化の反応機構は、以下の通りである。後に、カルボニル化合物の反応のところで詳しく学ぶ。

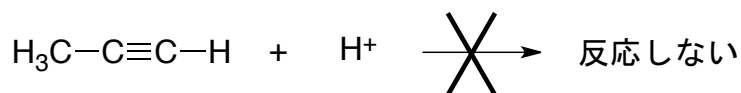


先ほどの、2-ブチンの水和反応に戻る。ビニル型カルボカチオンと水が反応して得られたエノールは、速やかにケト型に互変異性化する。生成物はケトンである。



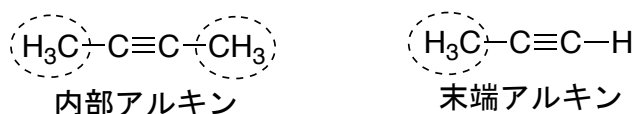
5. アルキンの水和 (2) : Hg^{2+} 触媒による末端アルキンの水和

末端アルキンは、2-ブチンのような内部アルキンに比べて、水和反応を受けにくい。同様に酸触媒を用いて反応させようとしても、うまくいかない。



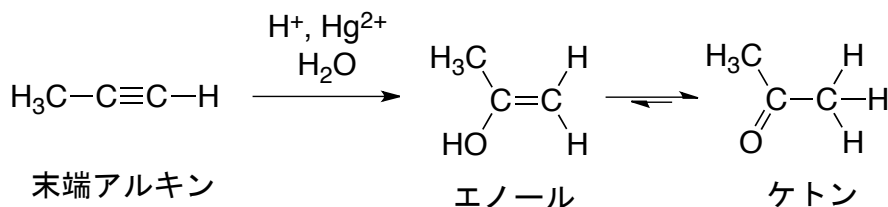
これは、内部アルキンの三重結合が2つのアルキル基の超共役によってπ電子のエネルギーが高くなっているのに対して、末端アルキンはアルキル基が1つしかないため、π電子のエネルギーが低く、求電子攻撃を受けづらいからである (注4)。

2つのメチル基の超共役 1つのメチル基の超共役



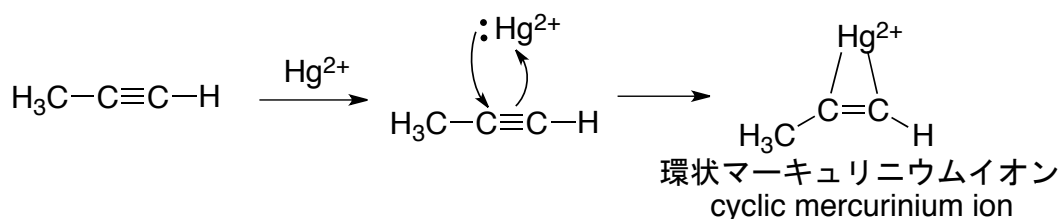
注4：「超共役によってπ電子のエネルギーが高くなる」という説明がわかりづらいかもしれない。もう少し詳しく言うと、「メチル基の C-H 結合のσ電子が、三重結合のπ反結合性軌道に非局在化する」ということである。その結果、三重結合の部分に電子が多く集まり、電子間反発によってπ電子のエネルギーが高くなる。

末端アルキンは求電子攻撃を受けづらいため、水和反応の際には酸とともに水銀(II)イオン (Hg^{2+}) を触媒として用いる。生成物は、末端から二つ目の炭素に酸素が結合したケトンである。

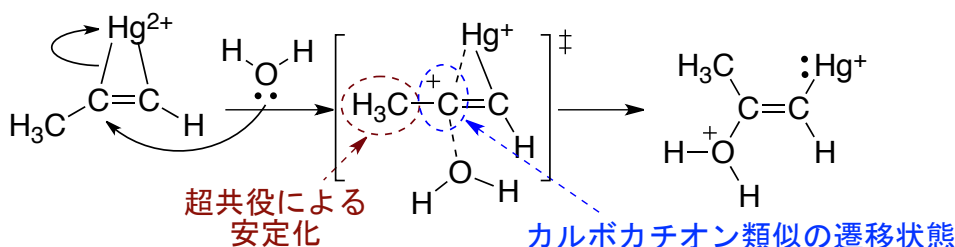


反応機構はやや複雑である。詳しくは教科書を参照すること。ここでは、中間体としてマーキュリニウムイオン mercurinium ion を経由することに注意を喚起しておく。 Hg^{2+} は、求電子剤として三重結合のπ電子を攻撃すると同時に、5d 電子のローンペア

を使って炭素原子と結合を作って、三員環の環状マーキュリニウムイオンを生成する。



この環状マーキュリニウムイオンに対して水が求核攻撃し、2-位に水銀置換基を持つエノールが生成する。水の求核攻撃は、末端の炭素原子ではなくて、アルキル基が結合している方の炭素原子に対して起きる。これは、反応の遷移状態がカルボカチオンに類似しているため、アルキル基の超共役で安定化されることによる。



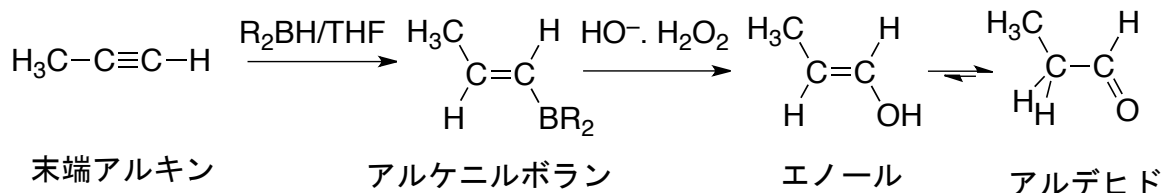
日本で化学を学ぶ者として、この反応には特別な注意を払わなくてはならない。かつて、この反応を用いてアセチレンからアセトアルデヒドを生産する工場が日本各地にあった。そのうちのひとつ、新日本窒素水俣工場から排出された工場廃液が原因となって、重篤な神経疾患が発生した（水俣病）。水俣病の原因物質は、メチル水銀化合物であることが今ではわかっている。しかし、最初の患者の発生から原因物質の特定まで長期間を要し、その間にも工場廃液の排出が続いたため、被害の拡大を招いた。このような苦い教訓のもとに、現在では事業所からの廃液等については厳しい法規制が課されている。しかし、経済的に苦しくなった事業者が廃液を不法投棄する事件は現在でも発生している。また、諸外国では法整備が遅れている場合もあり、有害廃液を継続的に排出している事業者もまだ多くある。みなさんは、化学の専門知識を持つ者として、このような事例に出会った時に「専門家の良識」をもって対処するよう心がけて欲しい。

6. アルキンのヒドロホウ素化-酸化

アルキンは、アルケンと同じように BH_3 や R_2BH と反応して、アルケニルボランを与える。反応が完結したあとに、アルカリ性過酸化水素で処理すると、ホウ素が OH 基に置き換わる。生成したエノールは、カルボニル化合物に異性化する。

末端アルキンとの反応では、末端の炭素原子にホウ素が結合する。残った二重結合と

もう一分子のボランが反応することを防ぐため、9-BBN のような立体障害の大きなボランを用いることが多い。アルカリ性過酸化水素で処理すると、アルデヒドが得られる。 Hg^{2+} 触媒を用いた水和反応との違いに注意すること。



7. 今回のキーワード

- ・ sp 混成軌道
- ・ 末端アルキン、内部アルキン
- ・ アルキンへの HBr の付加反応
- ・ ビニル型カルボカチオン
- ・ アルキンへの二当量の HBr の付加反応
- ・ ハロゲン原子のカルボカチオンへの影響
- ・ 電子求引性誘起効果
- ・ ローンペアの非局在化
- ・ 内部アルキンへの酸触媒による水の付加
- ・ ケト・エノール互変異性
- ・ 末端アルキンへの Hg^{2+} 触媒による水の付加
- ・ 環状マーキュリニウムイオン
- ・ アルキンのヒドロホウ素化-酸化

【教科書の問題 (第 7 章)】

5, 12, 14, 34, 44

※ 可能な場合は巻き矢印で反応機構を示すこと。