

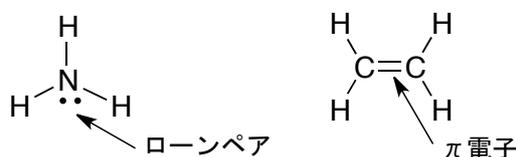
第5章「巻き矢印を使った反応の表記(1)」

1. 有機反応を「電子の動き」を通して理解する

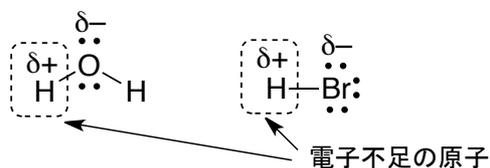
有機化学の反応を理解するには、反応の前後で電子がどう動くかに注目することが重要である。その理由は、有機化学の反応の多くが「共有結合の切断と生成」を伴っており、この時に必ず「共有されている電子」の配置が変わるためである。「どの電子がどのように動くか」を調べることで、有機化学の反応を合理的に理解することができる。

多くの有機化学反応では、電子は「対を作ったまま」動く。これは、電子が対を作っている状態の方が、分子が安定になる場合が多いためである。一部の反応で、電子対が別れて「不對電子を持つ中間体」を生成することがあるが、このような反応はどちらかというと例外的である(後の章で学ぶ)。ここでは、有機化学反応の多くを占める「対を作ったまま電子が動く」反応について、考察していく。

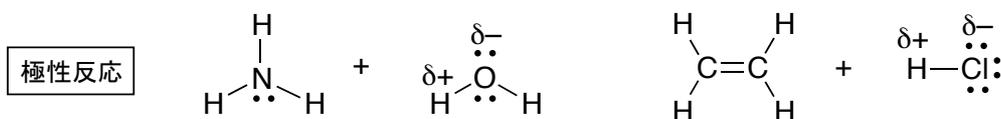
分子中の電子の中で、特に動きやすいのは、「エネルギーの高い」電子である。これまで学んだ中では、ローンペア電子と、二重結合・三重結合の π 電子がこれに該当する。エネルギーの高い電子は、可能ならばエネルギーの低い状態に移行しようとする傾向を持つ。このため、反応に関与しやすい。



エネルギーの高い電子がエネルギーの低い状態に移行しようとするとき、その電子の「行き先」がなくてはならない。行き先となるのは、「電子が不足している部分」である。一般的には、「正に分極した原子」が行き先となることが多いが、「空軌道を持つ原子」が行き先になることもある(後で述べる)。

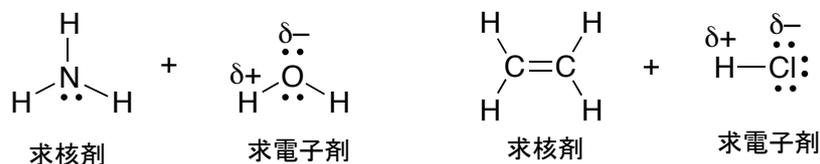


「エネルギーの高い電子対」と「電子不足の原子」の間で起きる反応のことを、**極性反応 polar reaction** と呼ぶ。有機化学反応の大部分は極性反応である。



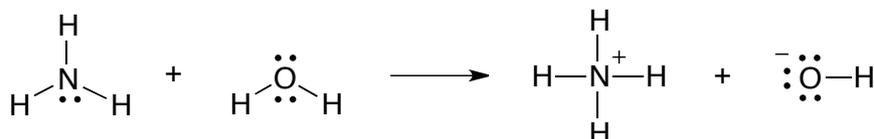
極性反応において、エネルギーの高い電子対を持つ物質を**求核剤 nucleophile**、電子

不足の原子を持つ物質を求電子剤 electrophile と呼ぶ。「～phile」という英語は、「～を好む」という意味である。求核剤は「原子核 nucleus を好む」という意味で nucleophile と呼び、求電子剤は「電子 electron を好む」という意味で electrophile と呼ぶ。

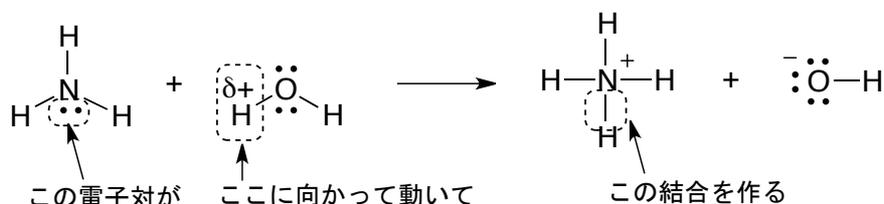


2. 電子の動きの例：アンモニアと水の反応

NH_3 と H_2O の反応について、電子の動きに注目して考察する。この反応は、酸塩基反応であり、下のようなものである。電子の動きに注目するため、すべての価電子を明示してある（形式電荷も忘れずに正しくつけること）。

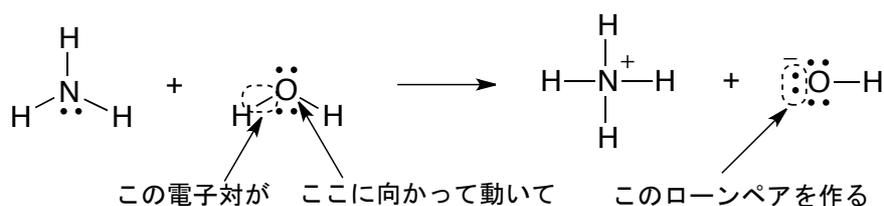


この反応の第一のポイントは、「N のローンペアが、 H_2O の H 原子に向かって移動する」ことである。N のローンペアは、「エネルギーの高い電子」である。一方、水の水素原子は、正に分極しているため、「電子不足の原子」である。そこで、N のローンペアが、水の水素原子と、結合を作ろうとする。



このような電子の動きが起きる理由は、N のローンペア電子が「よりエネルギーの低い状態」に移行しようとするためである。「N 原子の上に電子が2個ある」状態よりも、「N と H の間で共有されている」状態の方が、2個の原子核から引力を受けられるため、エネルギーが低くなる。

一方、この反応では、もう一つ電子対の動きがある。それは、H-O 結合の電子である。H は1本しか結合を作れないため、「N」と「O」の両方に対して同時に結合を作ることにはできない。そこで、H-O の結合電子がOに向かって押し出され、O のローンペアになる（注1）。



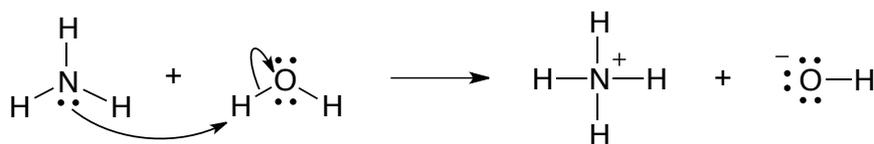
この電子の動きは、先ほどとは逆に、「結合を作っていた電子がローンペアになる」動きである。そうすると、電子のエネルギーは高くなってしまわないか？ その通りである。では、どうしてこのような電子の動きが起きるのだろうか？ それは、「H-Oの結合電子のエネルギーが上がる分」を「Nのローンペア電子のエネルギーが下がる分」で補っているためである。従って、この反応が進行するためには、「Nのローンペア電子」の動きと、「H-Oの結合電子」の動きは、同時に起きなくてはならない。

このように、化学反応をよく理解するためには、「どの電子」が「どこに」動いたのかを記述することが必要である。また、その動きが「どういうタイミングで」起きているのかを記述することも必要である。次節で、これらを記述するための道具を紹介する。

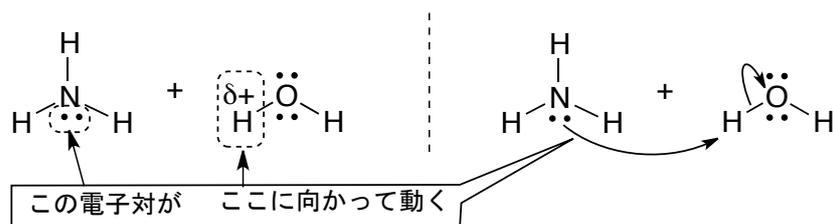
注1：上の反応式を見ると、「N-H結合もHが正に分極しているから、OのローンペアがNH₃のH原子に向かって移動してもいいのでは？」と思えてくる。また、Nのローンペアが別のNH₃分子のHに向かって移動する、あるいはOのローンペアが別のH₂O分子のHに向かって移動してもいいのでは、とも思える。実は、これらの反応はすべて起こりうる。特に、「Oのローンペアが別のH₂O分子のHに向かって移動する」反応は、水の自己解離である。すべてが起こりうる中で、「最も主要な反応」となるのが上に示した反応である。なぜこれが主要な反応であるかわかるのか？ それは、「Nのローンペアの方がOのローンペアよりもエネルギーが高い」こと、および「O-H結合の方がN-H結合よりも分極が大きい」ことによる。これらはどちらも、NとOの電気陰性度の違いによって説明できる。「アンモニアを水に溶かしたらNH₄⁺とHO⁻ができる」というのは自明な反応だが、その背景にこれだけの理由があることを知れば、化学をより深く理解できるようになる。

3. 電子の動きを「巻き矢印」で記述する

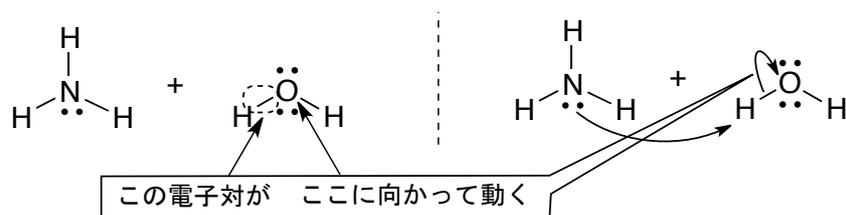
有機化学では、「どの電子対がどこに動いたか」を巻き矢印（曲がった矢印 curved arrow）を用いて表す。前節で考察した「アンモニアと水の反応」では、電子対の動きが2つあるので、それを下のように示す。



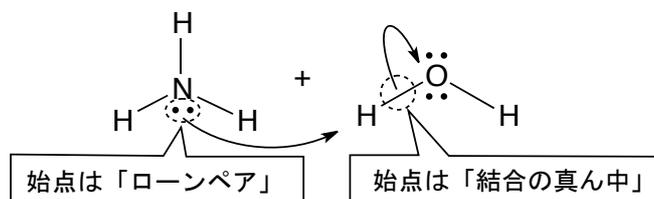
2本の巻き矢印が書かれている。1本は、「N上のローンペアからH原子に向かう」ものである。この巻き矢印は、前節で述べた「Nのローンペアが水の水素原子と結合を作る」という動きを表している。



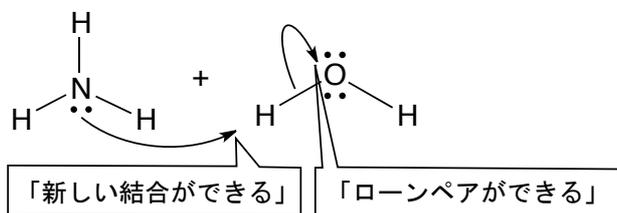
もう1本は、「O-H 結合の真ん中から O 原子に向かう」ものである。この巻き矢印は、「H-O の結合電子が押し出されて O のローンペアになる」という動きを表している。



巻き矢印は「電子対の移動」を表すものであるから、巻き矢印の始点は必ず「電子対」、つまりローンペアまたは1本の共有結合となる。共有結合の電子を動かすときは、結合の真ん中から矢印が始まるように書く。



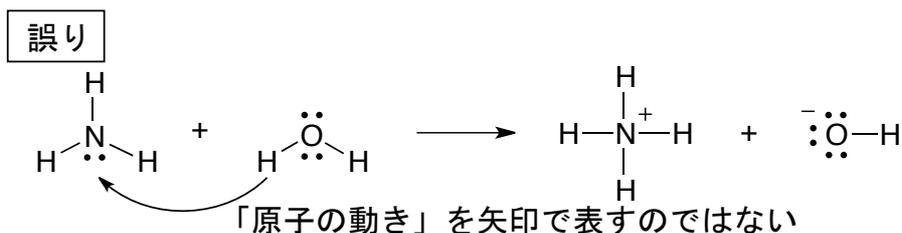
巻き矢印の終点は、「原子」に向かう場合と、「結合」に向かう場合がある。上の例では、巻き矢印はともに「原子」に向かっている。N のローンペアから H に向かう巻き矢印は、「N と H の間で新しい結合ができる」ことを意味している。O-H 結合から O に向かう巻き矢印は、「O の上にローンペアができる」ことを意味している。



手で書くときは、巻き矢印の先の書き方に注意する。下の図の一番左が正しい（印刷では、矢印の先が塗られているように見えるが、手書きの際に塗る必要はない）。巻き矢印に限らず、有機化学では矢印の形に意味を持たせることがよくあるので、自分の勝手な好みで矢印を選ぶのではなく、正しい書き方を身につけること。



間違えやすいこととして、「巻き矢印は『原子』の動きを示すものではない」という点がある。アンモニアと水の例で言うと、「水素原子が移動する」と考えて、下のように間違って書く人がたいへん多い。特に、 H^+ が移動する反応を書くときに、間違えやすい。十分に注意すること。



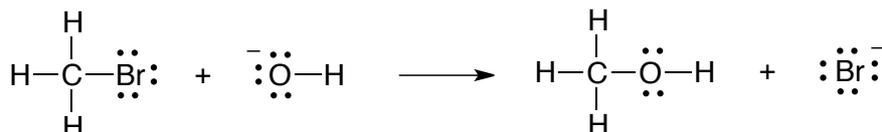
4. 巻き矢印を正しく書く方法

巻き矢印を正しく書くことは、有機化学の理解を深めるのに非常に役に立つ。反応式がわかっているならば、その反応における電子の動きを巻き矢印で表現することができる。本節では、その方法について説明する。

例として、下の反応を取り上げる。



最初に、すべての価電子を明示したケクレ式を正しく書く。下のようになる。

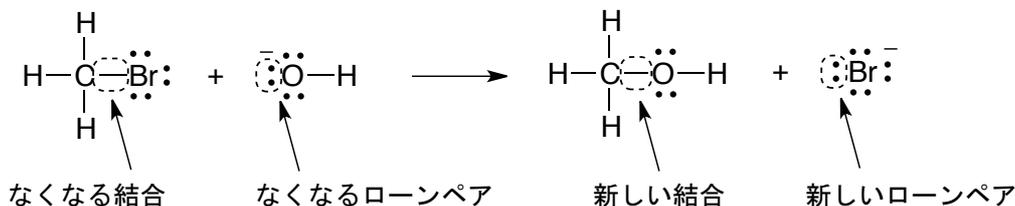


ケクレ式では、すべての価電子が、「ローンペア」または「結合」の形で示されている。この式の両辺を見比べれば、「どの電子がどこに移動しているのか」が推測できるはずである。具体的には、反応式の「左辺」と「右辺」を見比べて、「移動した電子対」を探して、対応づければよい。以下に、実際の手順を示す。

(1) 反応に関与する電子対を探す

反応式の両辺を見比べて、「なくなる結合」「なくなるローンペア」「新しくできる結合」「新しくできるローンペア」にすべて印をつける。この反応では、なくなるのは左辺の「C-Br 結合」と、「O の上のローンペア 1 組」である。新しくできるのは「C-O 結合」と、「Br の上のローンペア 1 組」である。このほかの価電子は、どれも反応前後で

変化しない。

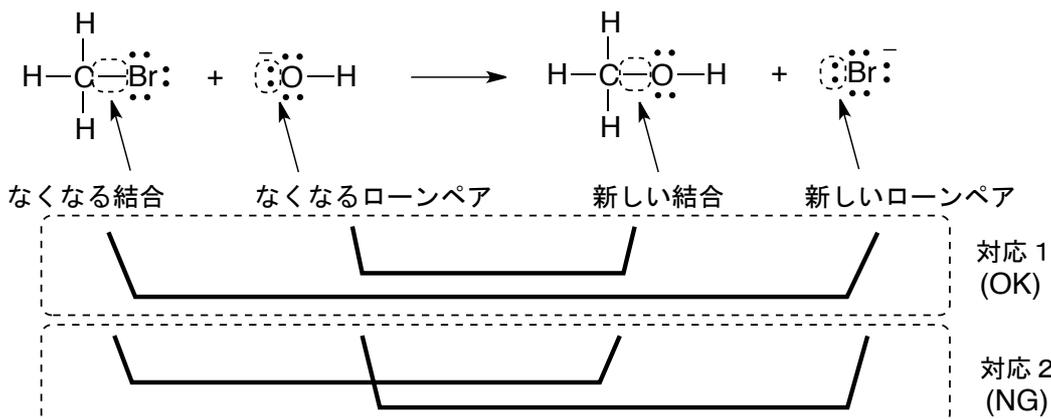


当然のことながら、「なくなる結合・ローンペア」に含まれる電子の数と、「新しい結合・ローンペア」に含まれる電子の数は、同じでなければならない。両辺の電子の数が同じだからである。もしも、「なくなる結合・ローンペア」に含まれる電子の数と、「新しい結合・ローンペア」に含まれる電子の数が同じでないなら、どこかで見落としがあるか、ケクレ式自体が間違っているか、どちらかである。

(2) 反応前後の電子対の間に一対一の対応をつける

「なくなる結合・ローンペア」と「新しい結合・ローンペア」の間に、一対一の対応をつける。この作業は、「左辺の物質の『どの』電子対」が「右辺の物質の『どの』電子対」に変わったのかを決めるものである。このとき、電子が不自然に大きく動かないように、どの電子対についても「反応前後で共通の原子に所有されている」ように考える。

前ページの例について考えてみよう。「なくなる結合」「なくなるローンペア」が1つずつあり、「新しい結合」「新しいローンペア」も1つずつある。これを対応づけようとすると、2通りの可能性が考えられる。



2通りの対応関係のうち、「対応1」はよく、「対応2」はよくない。これを理解するために、それぞれの電子対について、「反応前後で共通の原子に所有されている」かどうかを検証してみよう。

「対応1」では、「C-Br の結合電子」は「Br のローンペア」になり、「Br」が共通である。また、「O のローンペア」は「C-O の結合電子」になり、「O」が共通である。

したがって、この対応には問題がない。

「対応2」では、「C-Brの結合電子」は「C-Oの結合電子」になり、「C」が共通である。しかし、「Oのローンペア」は「Brのローンペア」になるため、共通の原子が存在せず、全く別の原子上に移動することになる。このような電子の動きは不自然である。

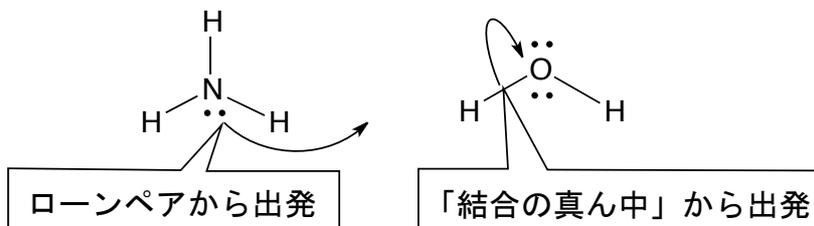
よって、この場合は「対応1」で考えるのが適切である。

正しい対応に到達するための早道は、「ローンペア電子がどこに行くか・どこから来るか」を先に考えることである。例えば、上の場合だと、「Oのローンペアがどこに行くか」と、「Brのローンペアがどこから来るか」を考えればよい。「反応前後で共通の原子に所有されている」という原則を考えれば、「Oのローンペア」は「C-O結合」に行くはずだし、「Brのローンペア」は「C-Br結合」から来るはずである。つまり、自然に「対応1」に到達できる。

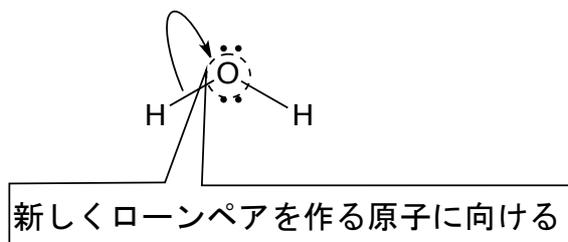
(3) 電子対の動きを巻き矢印で表現する

すべての電子対の対応が正しくついたら、その電子対の移動を巻き矢印で表現する。電子対の移動の仕方によって、巻き矢印の書き方は決まっている。大事なポイントをいくつか列挙しておこう。

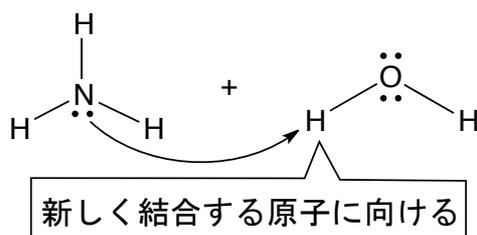
- ① 巻き矢印の「始点」は、「なくなるローンペア」または「なくなる結合」自身を表す。ローンペアの場合は、そのローンペアから矢印が出ていくように書く。結合の場合は、その結合の真ん中から矢印が出ていくように書く。



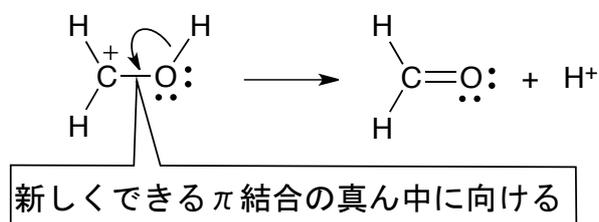
- ② 巻き矢印の「終点」は、反応式の左辺（つまり、反応前の物質）の中で書く。
 ③ 「新しいローンペア」ができる場合は、巻き矢印の終点は「そのローンペアを持つ原子」である。



- ④ 「新しい結合」ができる場合は、巻き矢印の終点は「新しく結合する原子」である。



- ⑤ 上の例では登場しなかったが、新しい結合ができる時に、「すでに存在する単結合が二重結合になる」あるいは「二重結合が三重結合になる」場合がある。「新しくπ結合ができる」と言ってもよい。この場合は、「すでに存在する結合の真ん中」が巻き矢印の終点になる。



5. 今回のキーワード

- ・ 求電子剤と求核剤
- ・ 極性反応
- ・ 巻き矢印
- ・ 反応式に巻き矢印を書き入れる方法

【教科書の問題】

(第2章) 45, 49, (第5章 Tutorial) 問題 1, 2, 3