

第6章「巻き矢印を使った反応の表記(2)」

前回に引き続き、巻き矢印を使った反応の表記について学ぶ。

1. 巻き矢印から生成物を導き出す

今度は、巻き矢印が書かれているときに、その反応の生成物を導き出す手順について説明する。この手順は、未知の反応の生成物を推測する目的で使うことができるため、有機化学を研究するための有力な手段である。

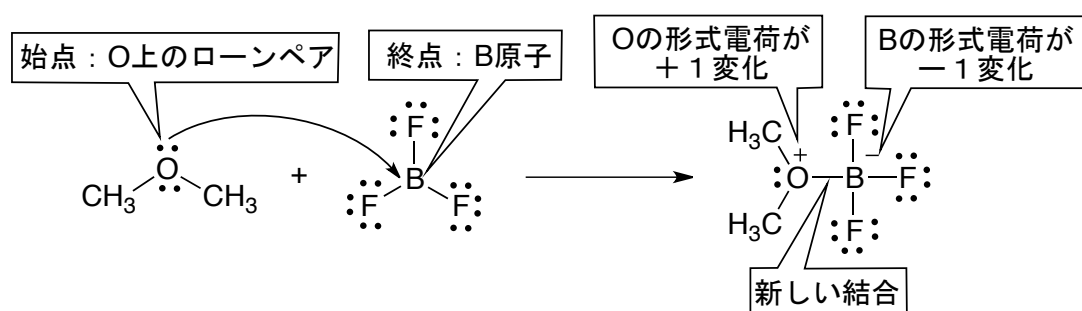
正しく書かれた巻き矢印は、始点は「ローンペア」または「結合」であり、終点は「原子」または「結合」である。それぞれの場合について、「どんな反応」を表しているかを理解すれば、生成物を書くことができる。

また、巻き矢印は「電子対の移動」を表しているため、多くの場合に、原子の形式電荷が変化する。これについても、電子の数を正しく数えれば、自動的に正しい形式電荷をつけることができるはずである。

以下では、典型的なケースについて、書かれた巻き矢印から生成物を導き出す考え方を学ぼう。以下の説明で、「原子A」「原子B」は、「動く前の電子対を持っていた原子」、「原子X」は「電子対が動いた後に新しく所属することになる原子」を表すものとする。

(1) 始点が「原子A上のローンペア」、終点が「原子X」の場合

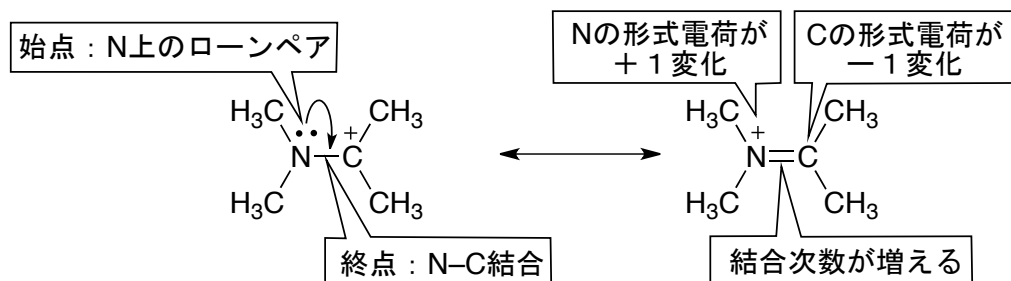
この場合は、「結合A-X」が新しくできる。原子Aは、ローンペアとして持っていた電子2個のうち1個をXと共有することになるから、「Aの価電子」は1個減り、「Xの価電子」は1個増える。つまり、Aの形式電荷は+1変化し、Xの形式電荷は-1変化する。



(2) 始点が「原子A上のローンペア」、終点が「結合A-X」の場合

この場合は、「結合A-X」の結合次数が1つ増える。結合次数とは、単結合の場合は1、多重結合の場合は「結合の本数」である。結合次数が1つ増えるとは、単結合は二重結合になり、二重結合は三重結合になる、という意味である。

形式電荷は(1)の場合と同じで、Aの形式電荷は+1変化し、Xの形式電荷は-1変化する。

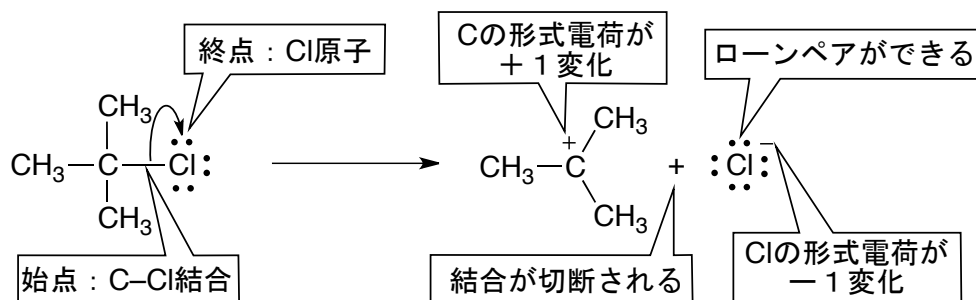


矢印が「 $\leftrightarrow$ 」になっているのは、「共鳴」を意味している。これは、原子の配置が変化せず、電子の位置だけが変化していることを示す。「共鳴」の関係にある2つの構造は、「同じ物質を違う表記法」で表したものと解釈され、通常の化学反応や平衡とは意味が異なる。詳しくは、「非局在化電子」の章で学ぶ。

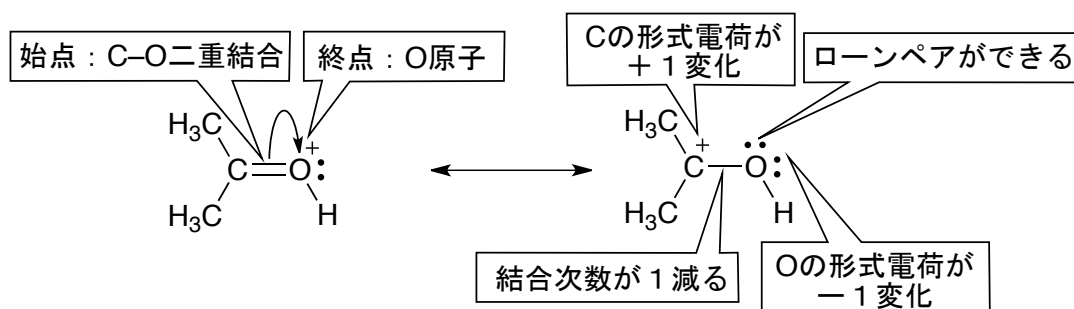
(3) 始点が「結合 A-B」、終点が「原子 B」の場合

始点が「結合」で、終点が「その結合に含まれる原子」である場合を考える。つまり、元の結合を「結合 A-B」とすると、終点は「原子 B」となる。この場合は、「結合 A-B」が切断され、B上にローンペアができる。

原子 A は、B と共有していた価電子を失うので、形式電荷が+1変化する。一方、B は、A と共有していた価電子を受け取るので、形式電荷が-1変化する。



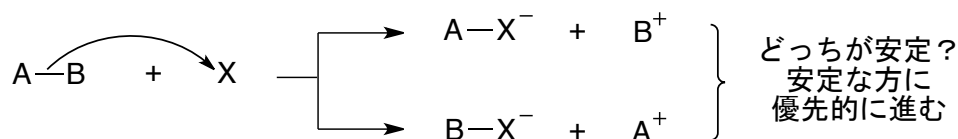
「結合 A-B」が多重結合の場合は、結合が「1本だけ」切れる。つまり、結合次数が1つ減る。



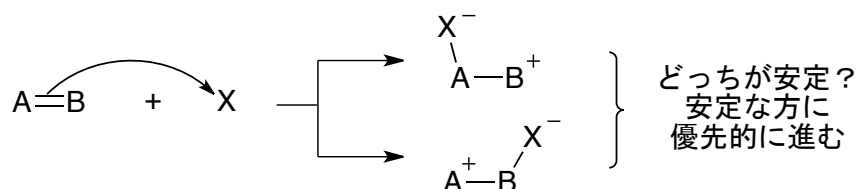
上の式も、両辺で原子の配置が変化せず、電子だけが動いているため、「共鳴」である。したがって、矢印は「 $\leftrightarrow$ 」で書いてある。

(4) 始点が「結合 A-B」、終点が「原子 X」の場合

始点が「結合」で、終点が「その結合に含まれない原子」である場合を考える。つまり、終点を「原子 X」とすると、元の結合は「結合 A-B」(X を含まない結合)となる。この場合、A-B で共有されていた結合電子が X と結合を作るが、新しくできる結合は「A-X」と「B-X」の二通りの可能性がある。



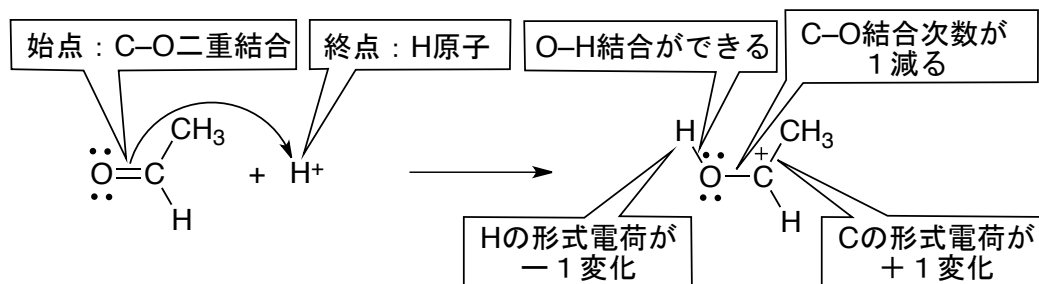
元の結合が多重結合の場合は、下のようになる。「A-B」はつながったまま、結合次数が一つ減る。



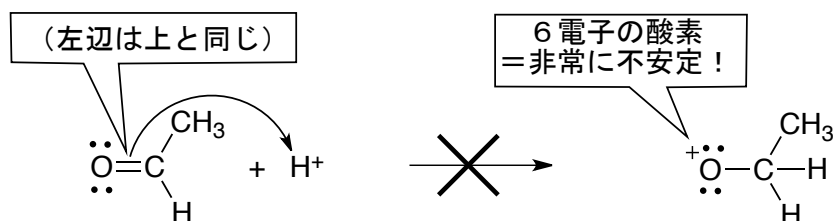
形式電荷については、X は新しく 1 個の価電子を共有するので、-1 変化する。A、B については、結合を失った方は形式電荷が +1 変化し、失わなかった方は変化しない。

反応がどちらに進行するかは、原則として「どちらの生成物が安定か」で決まる。安定な生成物を与える反応が、優先的に進む。

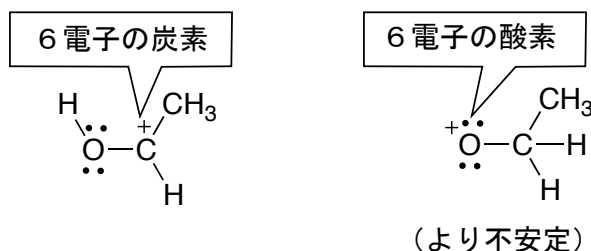
例えば、下のようなケースでは、「O-H 結合」と「C-H 結合」ができる可能性がある。この場合は「O-H 結合ができる」方が優先する。



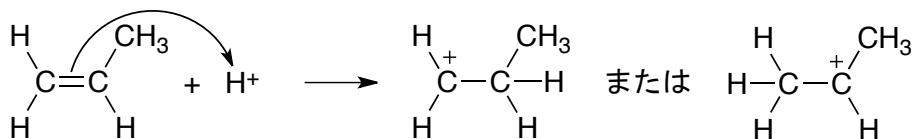
「C-H 結合ができる」ルートだと、「6 電子の酸素」が発生してしまう。これは、電気陰性度の高い酸素が電子不足の状態となっており、極めて不安定である。



この2つの反応では、「6 電子の炭素」と「6 電子の酸素」を比較して、後者の方が不安定、と判断している。安定性を議論するときは、「何と何を比較しているのか」を明確にすることが重要である。



どちらの生成物が安定なのか、簡単には判定できない場合もある。例えば、次のような場合である。どちらも 6 電子の炭素であり、同じように見える。

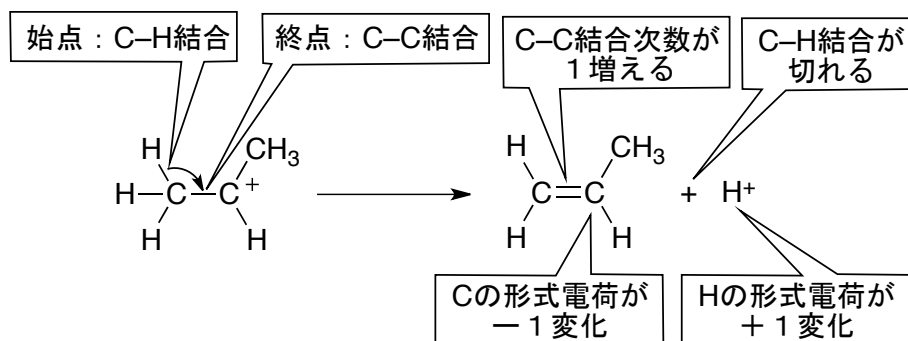


これから有機化学を学んでいけば、右の方がより安定で、主生成物になることがわかるだろう。理由についても、後で学ぶ。過去 100 年間の有機化学は、このような反応について、一つ一つ実験や理論を積み重ねることによって、体系を築き上げてきた。みなさんが今学んでいるのは、その成果の一部である。

(5) 始点が「結合 A-B」、終点が「結合 A-X」の場合

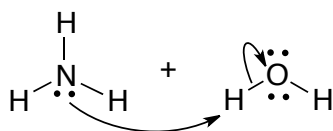
始点が「結合」で、終点も「結合」である場合を考える。このときは、「結合 A-B」が切れて、代わりに「結合 A-X」の結合次数が1つ増える。つまり、A-X が単結合なら二重結合になり、二重結合なら三重結合になる。また、「結合 A-B」が多重結合だった場合は、結合次数が1つ減る。

原子 B は、共有していた価電子を1個失うので、形式電荷は+1 変化する。原子 X は、新たに価電子を1個共有するので、形式電荷は-1 変化する。原子 A は、電子の共有先を変えるだけなので、形式電荷は変化しない。



2. 2本以上の巻き矢印がある場合

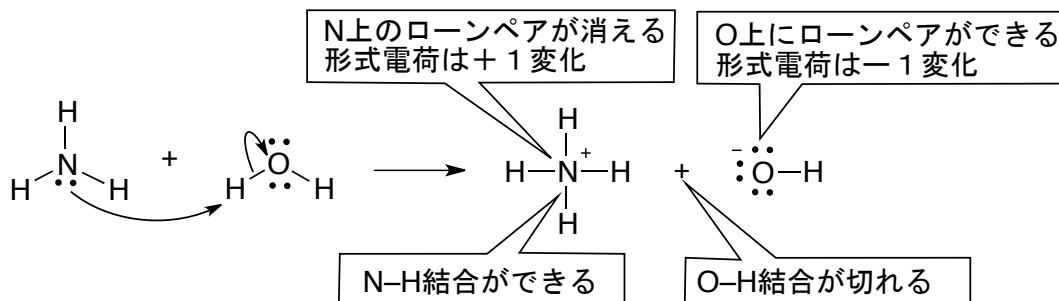
多くの反応では、2箇所以上で結合の切断・生成が同時に進行する。このような場合は、2本以上の巻き矢印を1つの反応式にまとめて書く。前回に、すでにいくつかの例を見てきた。最初に考察した例を、もう一度取り上げよう。



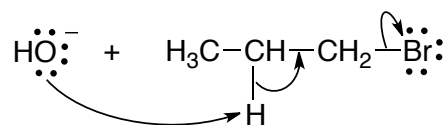
前節に学んだ内容から、2本の巻き矢印を読み解いてみよう。

- (i) 左側の巻き矢印は、「NのローンペアからH原子に向かう」ので、「N上のローンペアが消えてN-H結合ができる」と読める。
- (ii) 右側の巻き矢印は、「H-O結合からO原子に向かう」ので、「H-O結合が切れてO上にローンペアができる」と読める。
- (iii) 形式電荷は、左の巻き矢印から「Nが+1、Hが-1」。右の巻き矢印から「Hが+1、Oが-1」。結局、Hは増減なしになって、「Nが+1、Oが-1」となる。

従って、生成物は、下の右辺のようになる。前回学んだ通りである。



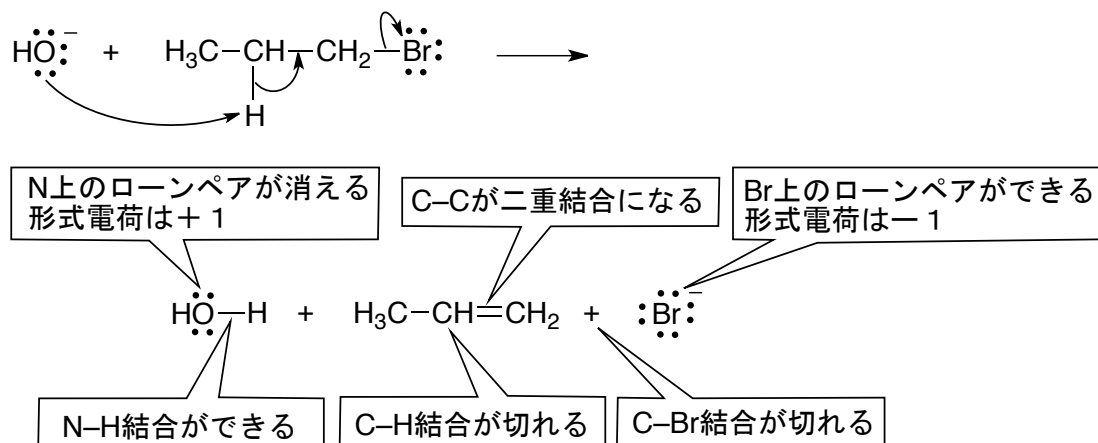
次の例はどうだろうか。



巻き矢印が3本ある。これも、前節に学んだ内容から、読み解いてみる。

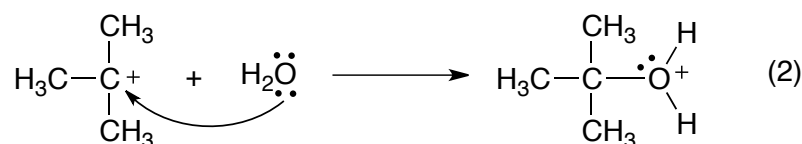
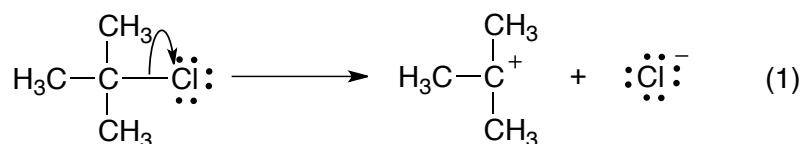
- (i) 左の巻き矢印は、「OのローンペアからH原子に向かう」ので、「O上のローンペアが消えて、O-H結合ができる」と読める。
- (ii) 真ん中の巻き矢印は、「C-H結合からC-C結合に向かう」ので、「C-H結合（単結合）が切れて、C-C結合（単結合）が二重結合になる」と読める。
- (iii) 右の巻き矢印は、「C-Br結合からBrに向かう」ので、「C-Br結合が切れて、Br上にローンペアができる」と読める。
- (iv) 形式電荷は、左の巻き矢印から「Oが+1、Hが-1」。真ん中の巻き矢印から、「Hが+1、右のC（真ん中のCではない）が-1」。右の巻き矢印から、「右のCが+1、Brが-1」。結局、Hと右のCは増減なしになり、「Oが+1、Brが-1」となる。

従って、生成物は、下のようになる。



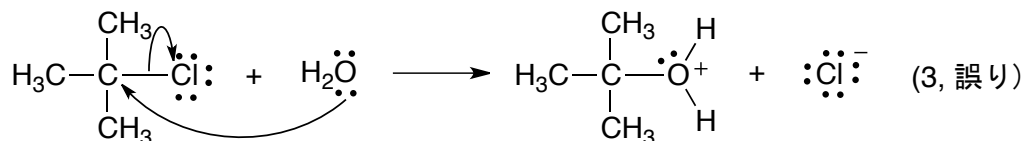
3. 巻き矢印：まとめて書くか、分けて書くか

下のような二段階反応があるとする。



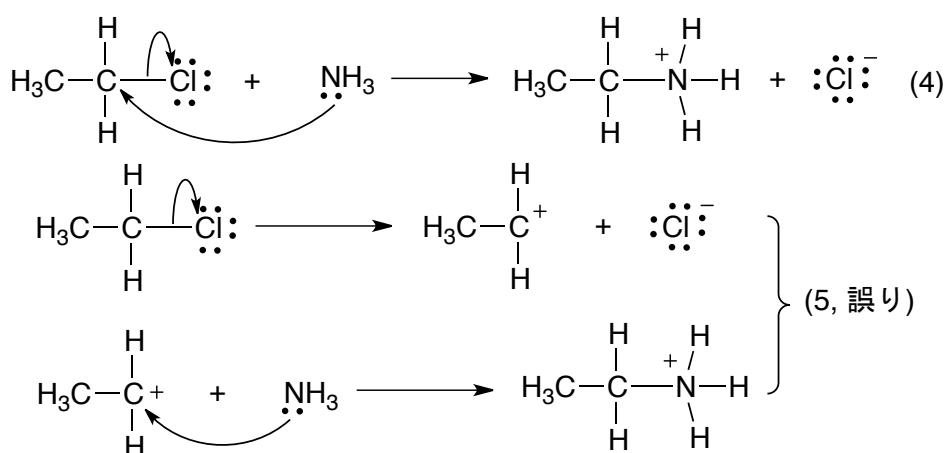
巻き矢印の書き方に慣れてくると、これを省略して、次のように書きたくなるかもし

れない。しかし、これは誤りである。



なぜ(3)が誤りなのか？それは、この反応は(1)(2)の順に反応する（つまり、途中で C^+ を持つ中間体を経由する）ことが、実験によって証明されているからである。

一方、よく似た反応だが、下の場合は、(4)のように2本の巻き矢印を「まとめて」書くのが正しく、(5)のように別々に書くのは誤りである。これも、実験によってそのことが証明されているからである。

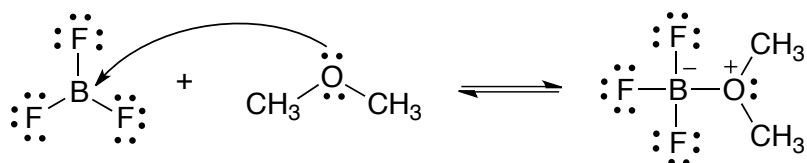


有機化学の反応式は、数学の式変形とは異なり、「現実に行っている分子の挙動」を示すものである。従って、「辻褄が合っていれば何でもよい」わけではなく、「現実に行っている」現象を、できるだけ正しく反映するように、記述しなくてはならない。

すべての有機化学反応について、「現実に行っている分子の挙動」が実験的に解明できているわけではない。実験的な証拠がない場合には、すでにわかっている類似の反応から類推して、「可能性の高い」経路を記述するように努める。この講義でみなさんが身につけるべき能力の一つは、多くの有機反応について、上のような意味で、「可能性の高い反応経路」を書けることである。

4. ルイス酸とルイス塩基

求電子剤の特別な場合として、オクテットに満たない原子を持つ分子がある。オクテットに満たない原子は、空軌道を持っている。空軌道には2個の電子が入れるので、ローンペアを持つ原子と空軌道を持つ原子の間で2つの電子を共有して、新しい結合を作ることができる。この結合は共有結合の一種であるが、特に配位結合 coordination bondと呼ぶことがある。



このような反応を、一種の「酸・塩基」反応と見なす考え方がある。これをルイス Lewis の酸・塩基の定義と呼び、「酸とは電子対を受け取って共有結合を作るもの、塩基とは電子対を与えて共有結合を作るもの」と表される。

ブレンステッドの酸・塩基は、すべてルイスの酸・塩基でもある。H⁺ は電子対を受け取って共有結合を作ることができるし、すべての（ブレンステッド）塩基は、H⁺ と結合するために電子対を使う。つまり、ブレンステッドの酸・塩基は、ルイスの酸・塩基の要件を満たしている。

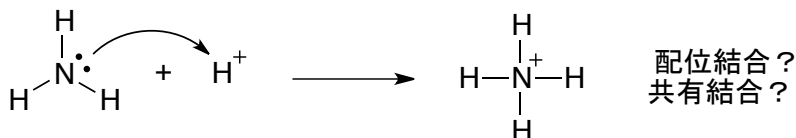
ブレンステッド酸でない化合物でも、ルイスの意味での酸として働くことがある。三フッ化ホウ素 BF₃、ボラン BH₃（注1）、塩化アルミニウム AlCl₃、臭化鉄(III) FeBr₃ などである（注2）。

注1：ボランの B-H 結合は、H が負に分極している。このため、H⁺を放出するのは困難であり、ブレンステッド酸としての酸性度は非常に弱い。

注2：後の2つには「水和物」と「無水物」があるが、ルイスの意味での酸として働くのは無水物のみである。

有機化学では、「H⁺を放出しないがルイスの意味では酸であるもの」を特にルイス酸 Lewis acid と呼ぶ。本来の意味からすれば、「ルイス酸」は「ブレンステッド酸」を含む概念だが、有機化学では習慣的に「ブレンステッド酸でないルイス酸」のみを「ルイス酸」と呼ぶ。また、ルイスの意味での塩基を「ルイス塩基」と呼ぶ。「ルイス塩基」は実質的には「ブレンステッド塩基」と同じ意味である。

ルイス酸とルイス塩基が作る「配位結合」は、金属イオンと配位子の結合などでは、共有結合と明確に区別して論じる。しかしながら、有機化学では、「配位結合」と「共有結合」を区別することには、あまり意味がないことが多い。たとえば、NH₃ と H⁺ の結合は、形式的には配位結合だが、NH₄⁺ の4本の N-H 結合は明らかにすべて等価であり、すべてを「共有結合」として扱う方が自然である。



従って、本講義では、配位結合と共有結合は原則として区別せず、すべてを「共有結合」として取り扱う。金属イオンが登場する時など、特別に「配位結合」として論じる場合は、その都度明示する。

5. 今回のキーワード

- ・ 巻き矢印から生成物を導き出す方法
- ・ ルイス酸・ルイス塩基

【教科書の問題】

(第 5 章 Tutorial) 問題 4, 5, 8, 10