

アルケンの反応

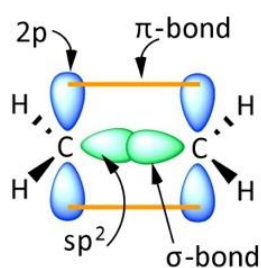
高1 吉田 悠真

0 はじめに

本稿では炭化水素としてのアルケン、つまり特定の官能基に関係なく全ての炭素-炭素間二重結合に関わりうる沢山の反応を簡単に説明します。

割と多くの反応を紹介することを目的にしておりますので1つ1つの反応の内容がそこまで充実したものになっていないことは否めませんが、それでも楽しんでお読み頂けると幸いです。

1 反応に関する前提知識 (端折りまくり)

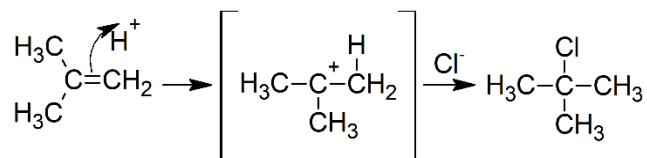


左図は最も単純なアルケンであるエチレンの炭素-炭素二重結合の構造です。2つの炭素が混成していないp軌道同士とsp²混成軌道同士とでそれぞれπ結合、σ結合を形成していることが分かります。つまり二重結合は単結合と比べて電子が豊富、即ち求核的で、そのπ電子は比較的外の試薬に反応しやすいのです。

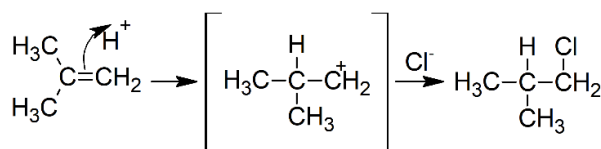
2 アルケンの反応

2.1 付加反応

先ほど超軽く述べたように、炭素-炭素二重結合は電子が豊富なので求電子攻撃を受けます。最も簡単な例がハロゲン化水素の付加で、例えば2-メチルプロペンは塩化水素と反応し2-クロロ-2-メチルプロパンを生成します。

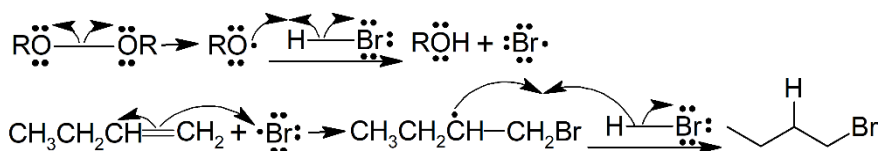


ここで生じているカルボカチオン中間体の安定性は正電荷を帯びた炭素原子が電子供与性のあるアルキル基に多く置換されるほど高くなるので、



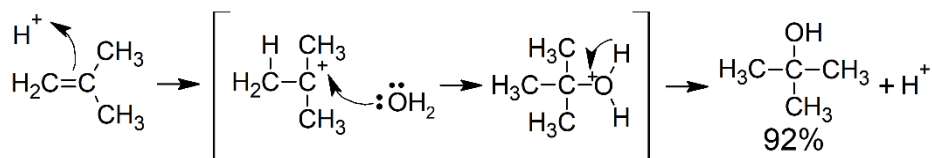
上のような級数の低い不安定なカルボカチオン中間体を経由する反応は起こりません。このような位置選択性を示す法則を**マルコフニコフ則**(Markovnikov's rule)といいます。

但しアルケンが空气中に長時間放置されていた場合、後述の反応で過酸化物が生じ、それが2つのラジカルに分かれる**ホモリシス開裂**(homolysis)が起こり、ラジカル連鎖反応を起こします。アルキルラジカル中間体を経由するこの反応も位置選択的です。このとき二重結合に先に臭素原子がラジカル付加するため、生成物は求電子付加反応のときと逆の位置選択性を示します。これを**逆マルコフニコフ則**(anti-Markovnikov rule)といいます。



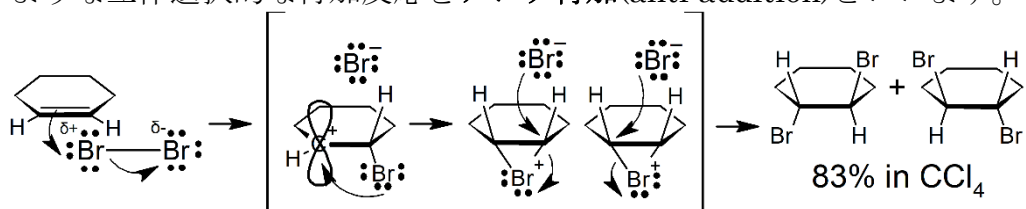
ラジカル機構による塩化水素やヨウ化水素の付加は臭素やチオールなどの多くの反応剤と違って一部の反応で吸熱反応になるため連鎖反応が停止します。そのためラジカルの有無にかかわらずイオン機構で進行します。

同じように、水は酸性条件下において**水和**(hydration)とよばれる方法で発生するカルボカチオンに求核付加してアルコールを与えます。酸には共役塩基の求核性が低く酸性度の高い希硫酸がよく使われます。

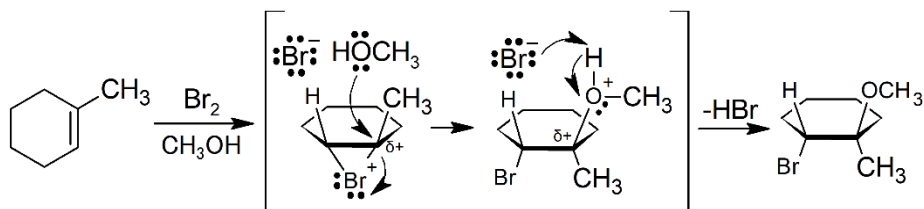


また臭素や塩素は分極しやすく、アルケンのような求核剤とは**ヘテロリシス開裂**(heterolysis)という電荷を持たない分子からカチオンとアニオンを形成する開裂をして求電子付加反応します。このとき最初に付加した臭素原子の孤立電子対が正に荷電した炭素原子の空のp軌道と重なり、**環状プロ**

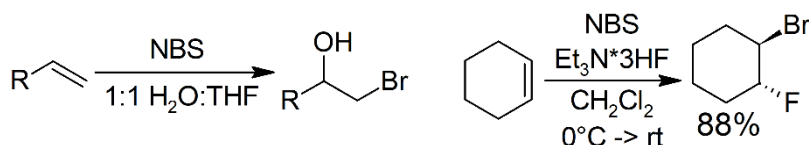
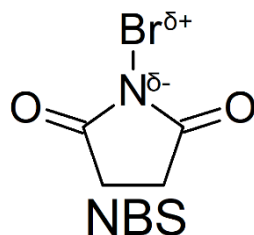
モニウムイオン(bromonium ion), R_2Br を形成します。つまり二重結合の一方の面を遮蔽するのです。そのため次に付加する臭化物イオンはハロゲン化水素の付加のときとは異なり遮蔽されていない面のみに付加します。このような立体選択的な付加反応をアンチ付加(anti addition)といいます。



また、水などの他の求核剤が存在すると求核付加の競争が起こります。このときカチオンがついた炭素は正に分極するのでマルコフニコフ則が成り立ちます。以下特殊な場合を除き反応機構中の鏡像異性体は無視します。

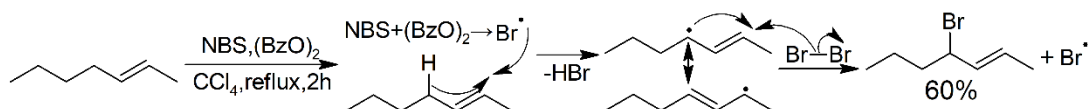


ここで **N-ブロモスクシンイミド(N-bromosuccinimide)** (NBS)を臭素源として用いると、臭化物イオンの代わりに求核性が低いアニオンが発生します。つまりカルボカチオン中間体への付加の競争が起こらず、収率を上げることができます。



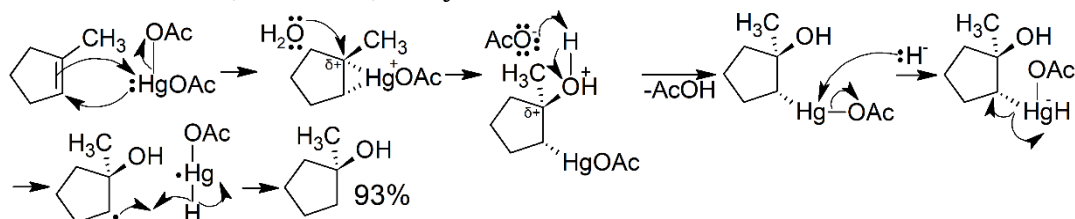
NBS は時間経過や臭化水素との反応で臭素を放出するのでこの反応を行う前に NBS を水から再結晶しておくとともにさらに良い収率になります。

そして、NBS の臭素を放出する性質を生かし、ラジカル条件下で二重結合自体と反応することなくアリル位を臭素化することができます。これを **ウォール・チーグラー臭素化(Wohl-Ziegler bromination)**といいます。

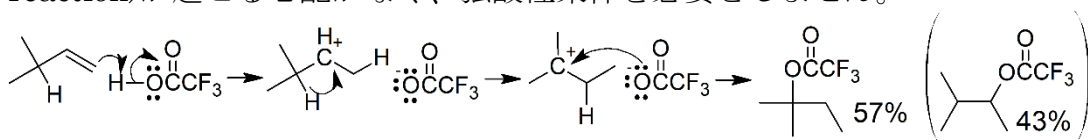


この反応はラジカル中間体の安定性を反映(アリルラジカルは共鳴により安定化)しているため内部位で優先して起こります。また、ここで反応しているのは臭素なので未精製の NBS を用いるほうが収率が上がります。

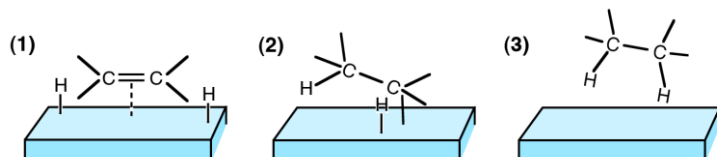
他にも臭化シアンなどの擬ハロゲンやカルベン、シモンズ・スミス反応 (Simmons-Smith reaction) ではカルベノイドも付加反応を起こします。擬ハロゲンでは溶媒の極性に応じて付加方法が求電子付加とラジカル付加で変わることもあります。また、水の存在下で酢酸水銀(II)を反応させた後に塩基性条件下の水素化ホウ素ナトリウムで含水銀置換基を水素置換することをオキシ水銀化-脱水銀化(oxymercuration-demercuration)といいます。



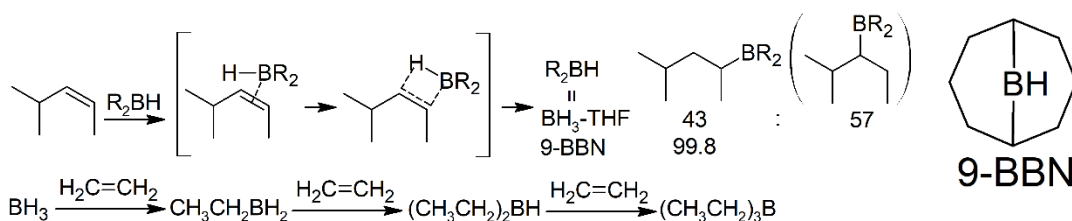
水素化の反応は不完全にしか解明されていませんが、臭素分子の付加のようにカルボカチオン中間体を生成しない(厳密にはカルボカチオンを経由するが真の中間体でない)この反応は単純な水和とは違い求核性の低いものが求核攻撃したときに起こり易いカルボカチオンの転移反応(rearrangement reaction)が起こる心配がなく、強酸性条件を必要としません。



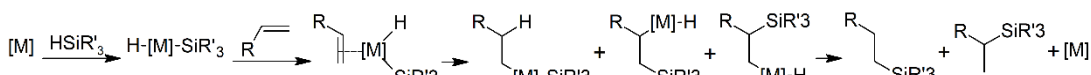
アルケンにはパラジウム炭素、Adams 触媒、ラネーニッケル等の不均一系触媒を適切に用いることで接触水素化(catalytic hydrogenation)をすることができます。水素を活性化して細かく分散された金属表面上に水素を結合させることで強固な H-H 結合を断つこの反応は、室温で進行し、アルケンの片方の面に 2 つの水素原子を付加させて水素化するということです。つまり立体選択的な付加反応であり、これはシン付加(syn addition)とよばれます。工業的にはマーガリンを作るときにこの反応が用いられています。



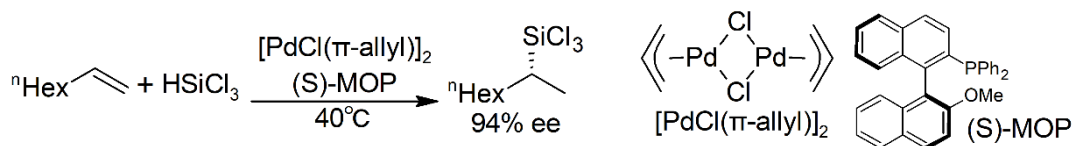
ホウ素上に空軌道を持つため求電子剤であるボラン誘導体もアルケンにシン付加します。これを**ヒドロホウ素化(hydroboration)**といいます。この反応には位置選択性もあり、これはホウ素と水素の電気陰性度の差が0.2しかないので電子的要因よりも立体的要因が関係しています。そのためホウ素置換基の立体障害が大きいボラン誘導体を用いると位置選択性が上がります。ボランはジボランという二量体を形成する毒性の高い気体なので、ボランそのものを付加させる場合は通常錯体を用います。

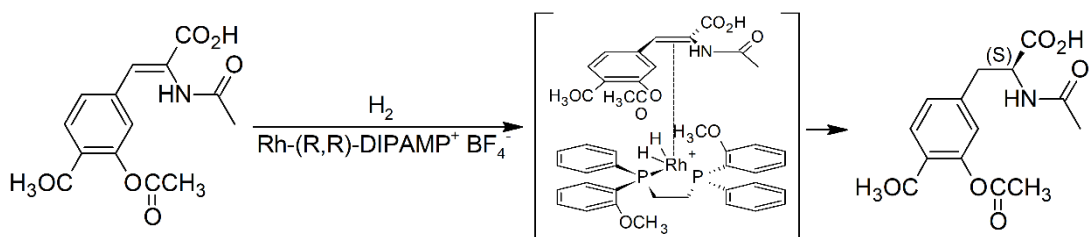


不活性なシラン誘導体も金属触媒下で**ヒドロシリル化(hydrosilylation)**という付加反応を起こします。この反応は三重結合と特殊な反応をするため二重結合との反応の記述が少なく、以下の反応機構は三重結合の反応機構を参考にした筆者の推測によるものですが、これによるとこの反応はシン付加反応で触媒によっても位置選択性が左右される反応であると言えます。



このようにして得られた有機ホウ素や有機ケイ素は非常に興味深い反応へと繋げることができます。例えば有機ホウ素は塩基性過酸化水素水に酸化されてアルコールになります。この反応でヒドロキシ基は置換基のより少ない炭素に結合するため逆マルコフニコフ則に従っていると言えます。このような反応は立体障害の小さい面から起こるため、嵩高い不斉触媒や不斉配位子を用いることで不斉反応を起こすことがあります。

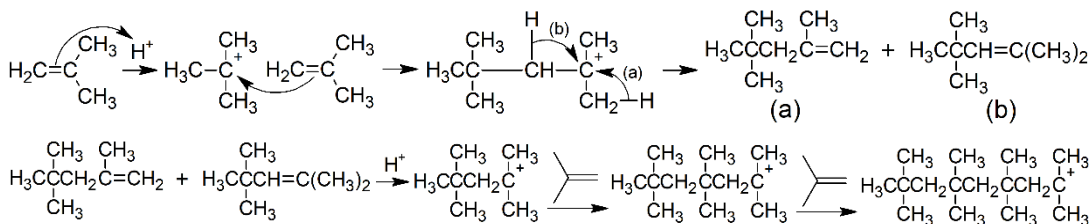




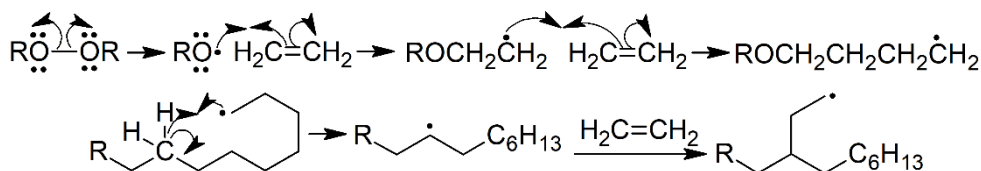
金属触媒を使った付加反応は他にも**ヒドロホルミル化(hydroformylation)**という一酸化炭素/水素混合ガスとカルボニル錯体を用いて一炭素増炭したアルデヒドを得る反応があり、工業的には可塑剤の合成に使われています。付加反応は他にもペリ環状反応がありますが、それだけで部誌が書ける程のボリュームなのでここでは基本的な環化付加反応以外解説しません。

2.2 重合反応

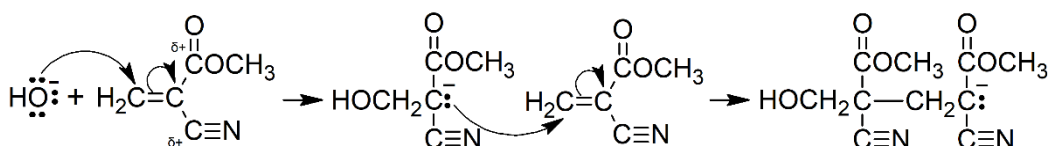
硫酸の熱水溶液などの酸でアルケン进行处理すると、発生するカルボカチオンが求電子剤となって元のアルケンと反応して新しいカルボカチオンが生成します。生成したカルボカチオンは脱プロトン化してアルケンになり、さらに元のアルケンと反応して大きなカルボカチオンを生成します。このとき元のアルケンをもノマー(monomer)、アルケン二、三分子が反応してできた物質をそれぞれ二量体(dimer)、三量体(trimer)といいます。この反応を繰り返すとアルカン鎖が長くなっていきます。このとき中程度の長さの生成物をオリゴマー(oligomer)、さらに長いものをポリマー(polymer)といいます。そしてこのようなカルボカチオンを中間体として進行する重合をカチオン重合(cationic polymerization)といいます。



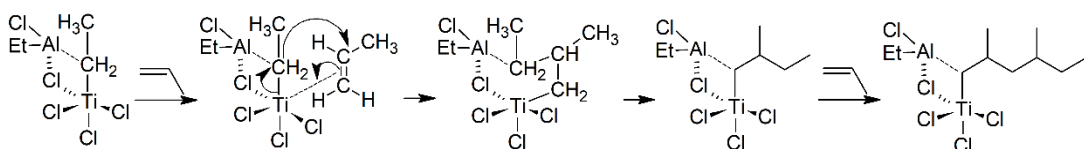
また、高温高压下かつ過酸化物の存在下などでアルケンはラジカル中間体を経由する**ラジカル重合(radical-)**を起こします。中間体が不安定なためにアルキル鎖の内部から水素原子を引き抜くことがあるので、この方法でポリエチレンを合成すると枝分かれが生まれ、低密度になります。



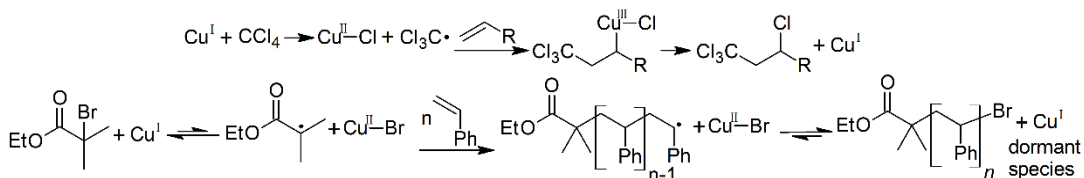
さらに、二重結合に電子求引基がついていると水酸化物イオンなどの強塩基によって**アニオン重合(anionic-)**が開始されます。空気中の水分が重合開始剤となる瞬間接着剤の原理です。手についても水洗いは禁物です。



チーグラ－・ナッタ触媒(Ziegler-Natta catalyst)などを用いると**金属触媒による重合(metal-catalyzed-)**を起こします。固体表面上で起こるこの反応の機構は詳しく解明されていませんが、この方法でポリエチレンを合成すると枝分かれができずに高密度になります。また、この触媒はチタン原子を中心に不斉サイトを持つため、この方法でプロピレンを合成するとメチル基がすべて同じ方向を向く **isotactic** 構造になります。

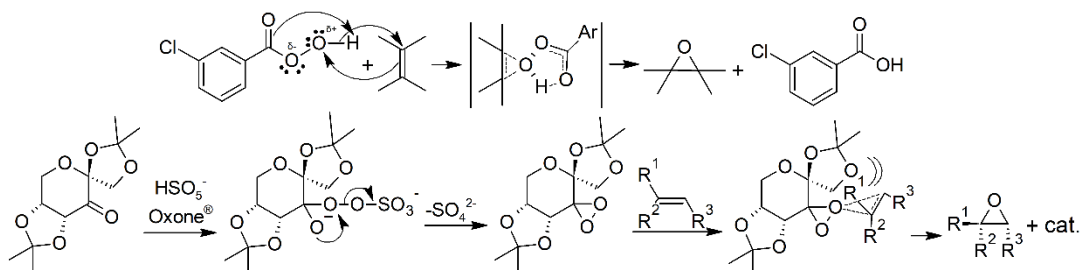


最後に、有機ハロゲン化物を用いたラジカル重合では**ドーマント種(dormant species)**とよばれる反応を停止している分子を関与させて移動反応、停止反応などの副反応を伴わない**リビング重合(living-)**系にすることができます。これを**原子移動ラジカル重合(atom transfer radical-, ATRP)**といいます。この反応は**カラッシュ付加反応(Kharasch addition)**というラジカル付加反応を応用しています。

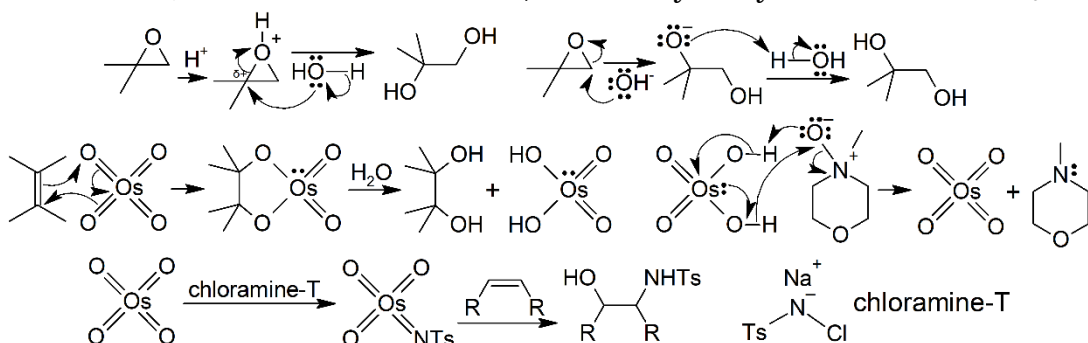


2.3 酸化反応

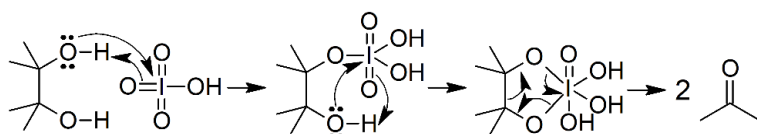
アルケンは mCPBA などの過酸によりエポキシ化(epoxidation)されます(ブリリツェフ エポキシ化)。シン付加であるこの反応は**史不斉エポキシ化(Shi asymmetric epoxidation)**のような不斉反応が知られています。

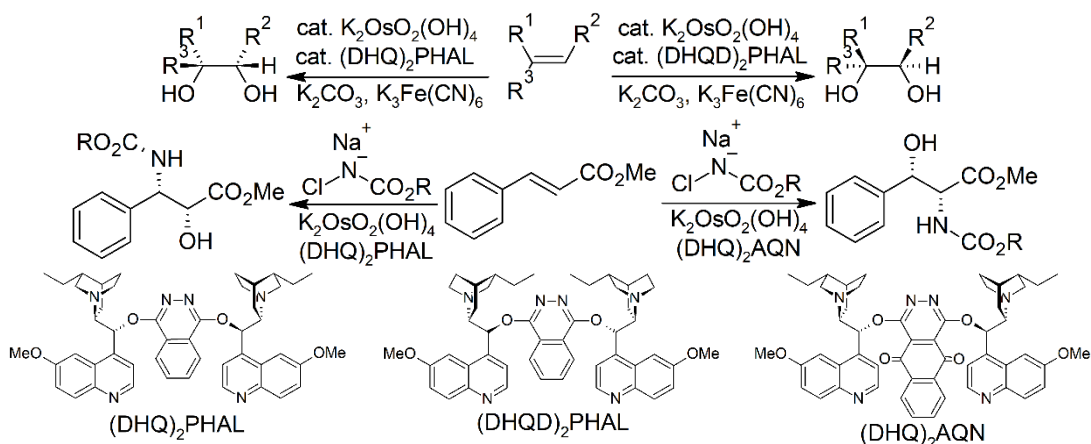


前述の隣接ハロアルコールを塩基で処理してもできるエポキシドは、酸や塩基の存在下で**アンチジヒドロキシ化(anti dihydroxylation)**されますが、四酸化オスミウムを用いると**シンジヒドロキシ化(syn dihydroxylation)**できます。高価なオスミウムが還元された状態で生成するこの反応では、**再酸化剤(reoxidant)**を用いて触媒量のオスミウムで反応が進むようになります。再酸化剤に **NMO** を用いる **Upjohn 法**がよく使われます。クロラミン-T などの共存下で**アミノヒドロキシ化(aminohydroxylation)**もできます。

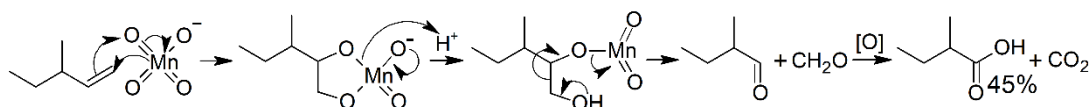


そしてこのような反応も同じく**シャープレス不斉ジヒドロキシル化(SharplessAD)**や**シャープレス不斉アミノヒドロキシル化(SharplessAA)**などの不斉反応が見つっています。また、再酸化剤に過ヨウ素酸ナトリウムを用いるとジオールが**マラプラード グリコール酸化開裂(Malaprade glycol oxidative cleavage)**を起こし、ワンポットでアルケンが開裂します。

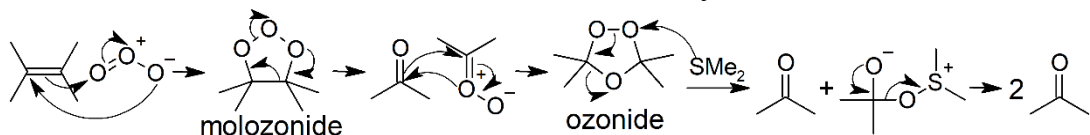




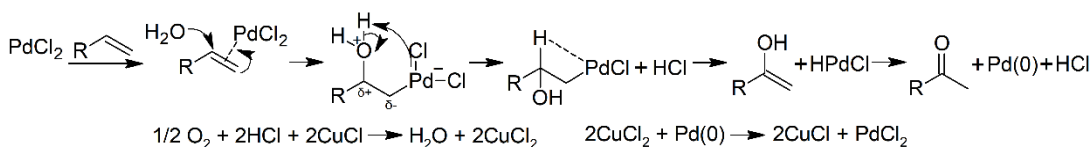
塩基性過マンガン酸カリウムでも同じような反応が起こせますが生成物が過剰酸化されるため収率が低く、色の変化を利用したアルケンの存在確認に時々使われます。酸性条件下ではカルボニル化合物を生成します。



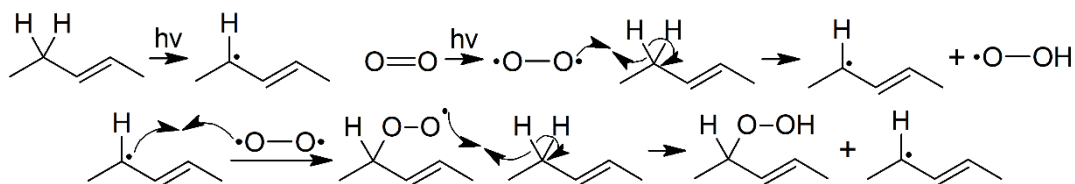
アルケンはおゾンと反応してかなり不安定なモルオゾニド(molozonide)や爆発性のオゾニド(ozonide)中間体を經由してカルボニル化合物を与えます。これをハリス オゾン分解(Harries ozonolysis)といいます。



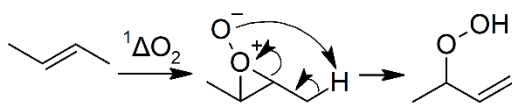
工業的にも重要な酸化反応にワッカー酸化(Wacker oxidation)があります。カルボニル化合物(基本的に末端アルケンのみと反応する)を与えるこの反応はアセトアルデヒドの製造に使われます。溶媒をアルコールにするとエノールエーテル、カルボン酸と反応させるとエノールエステルを得ることができるので、酢酸ビニルの製造にも使われています。



そして前述のラジカルによる逆マルコフニコフ付加に関与する、空気と紫外線の存在下で起こる**自動酸化(autoxidation)**です。共鳴構造をとれるアリルラジカルを中間体とするこの反応は、アリル水素が紫外線に直接引き抜かれる機構と酸素ラジカルに引き抜かれる機構が知られています。



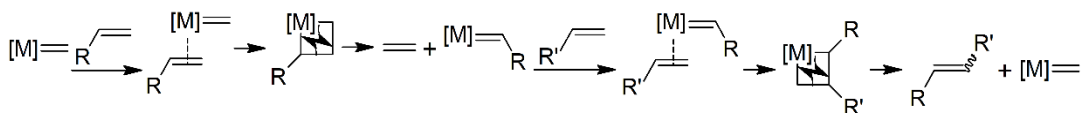
一重項酸素も求電子付加してヒドロペルオキシドを与えます。



おまけ: **燃焼(combustion)**も歴とした酸化反応です。アルケンは水素が少ない分水の生成量が少ないため、アルカンより炎の温度が高くなります。燃焼は 100 以上の素反応を経るラジカル反応であり、連鎖分岐反応というラジカルが増える反応が急速に起こるため、燃焼が一旦開始すると継続して行われ、悪条件により爆発することがあるのです。

2.4 その他の反応

金属アルキリデン錯体触媒存在下では、二種のオレフィンの結合が組み換わる**メタセシス反応(olefin metathesis)**が起こります。原則として平衡反応なのでエチレンガスを追い出すなどの工夫が必要です。

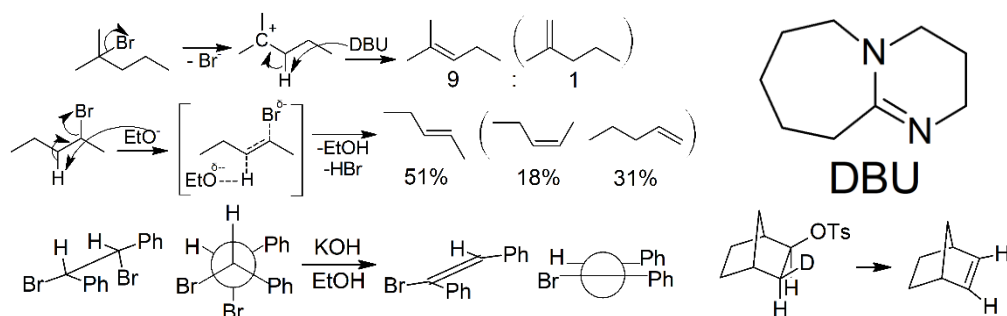


3 アルケンの生成

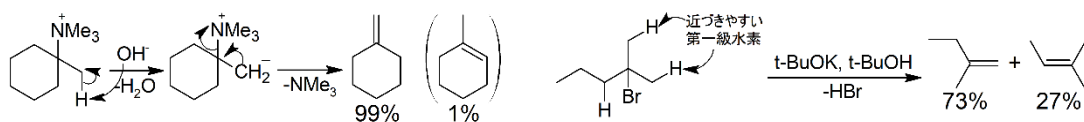
3.1 脱離反応

高級炭素に脱離基がついている場合など、安定なカルボカチオンを経由する脱離を一分子**脱離反応(E1 反応)**といいます。この反応はカルボカチオンの転位を伴うことがあります。また、低級炭素に脱離基が付いている場合

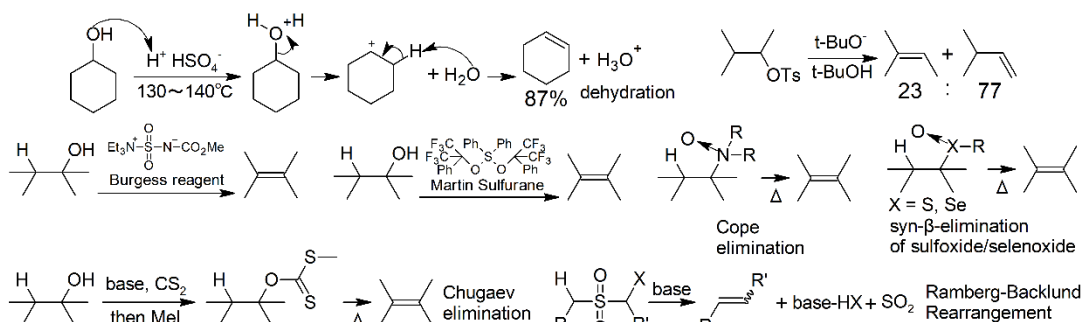
など、塩基によるβ水素引き抜きと脱離基の解離が同時(協奏的)に起こる脱離を二分子脱離反応(E2 反応)といいます。これらの機構で生成するアルケンはより安定なもの、即ち超共役によって安定化されている置換数の多いアルケンが優先して生成します。このような位置選択性をザイツェフ則(Zaitsev, Saytzev, Saytzeff rule)といいます。これはマルコフニコフ則の逆と言えます。また E2 反応では、脱離基と脱離する水素がπ結合形成のための軌道の重なりが最大化される同一平面状かつ **anti** の位置にある立体配座から脱離が起こります。これを **anti 脱離** といいます。但し配座の自由度が規制されていたり分子間で脱離が起こったりする場合などでは **syn 脱離** が起こることもあります。E1 反応や多くの E2 反応では立体的に込み入っていない安定なアルケンが優先して生成する立体選択性を示しますが、キラルな二炭素間で脱離が起こる E2 反応では配座に依存した立体選択性を示します。また、E1 反応や E2 反応は使用する塩基の立体要請が小さく脱離基周辺の立体障害が小さい場合に求核置換反応が優先して起こります。



そして、カルバニオンが安定な基質、脱離基の性能が良くない基質、β水素の酸性度が低い基質などで起こる、カルバニオンを経由する脱離を**共役塩基一分子脱離反応(E1cB 反応)**といいます。このようなカチオンとは逆に低級の方が安定なカルボアニオンを経由する反応や立体障害の大きな塩基を用いた脱離反応では置換数が少ないアルケンが優先して生成することがあります。このような位置選択性を**ホフマン則(Hofmann rule)**といいます。

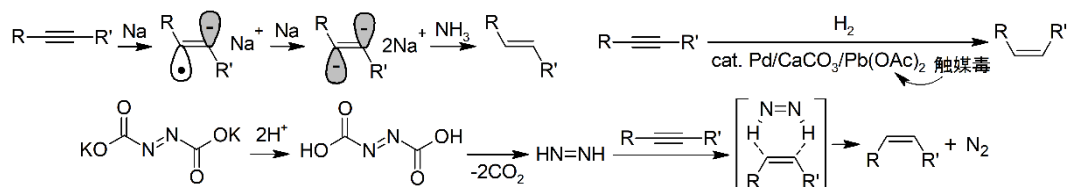


左上のような四級アンモニウム塩を塩基で処理する脱離を**ホフマン脱離(Hofmann elimination)**といいます。脱離反応は沢山開発されています。



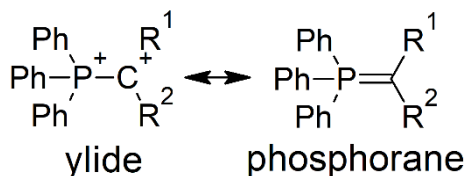
3.2 還元

アルキンに液体アンモニア中でアルカリ金属を作用させる**バーチ還元** (Birch reduction)を行うと E 型の、被毒(触媒毒を加えることで触媒作用を減弱させること)された触媒である**リンドラー触媒**(Lindlar's catalyst)を用いて接触水素化、またはジイミド($\text{HN}=\text{NH}$)を用いて還元する**ジイミド還元** (diimide reduction)を行うと Z 型のアルケンが得られます。



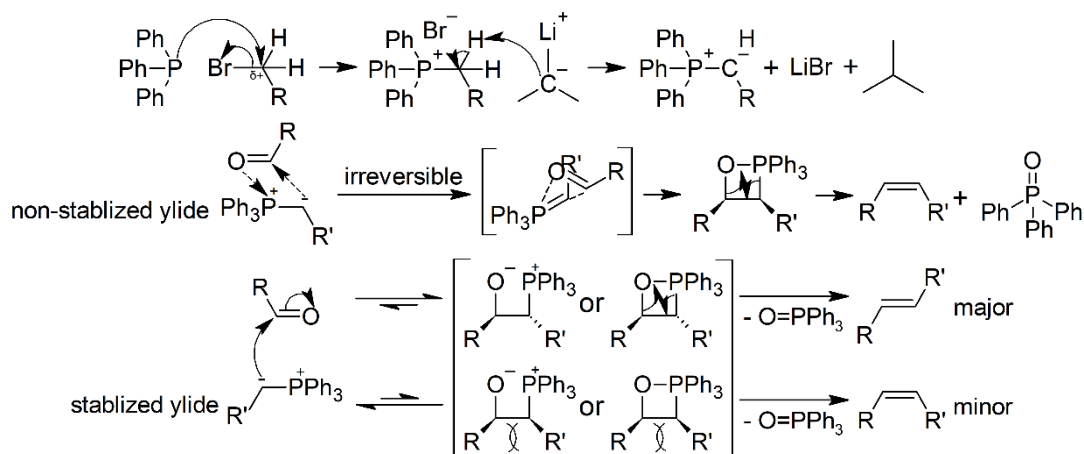
3.3 カップリング

ウィットティヒ試薬とよばれるリンイリド (phosphorus ylide)を用いてカルボニルからアルケンを合成するウィットティヒ反応(Wittig reaction)はリンイリドの安定

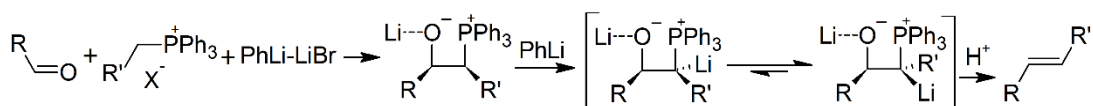


性から立体異性体を制御できます。安定イリドを用いた場合カルボニル・リンイリド付加段階が可逆となり、熱力学的に安定な中間体を経由して E-オレフィンが主生成物になりますが、不安定イリドを用いた場合カルボニル・リンイリド付加段階が不可逆となり、最も立体反発の少ない速度論支配型の遷移状態を経て Z-オレフィンが主生成物になります。リンイリドの安定性は置換基の電子吸引力によるカルバニオンの安定性に依存し、カルボニル基やシアノ基が付くと単離も可能な安定イリド、水素やアルキル基やアルケニル基が付くと非常に反応性の高い不安定イリド、アルコキシ基やフェニル基が付くと両者の中間的な性質を持つ準安定イリドになります。

イリドは有機ハロゲン化物とトリフェニルホスフィンを強塩基で処理すると生成します。

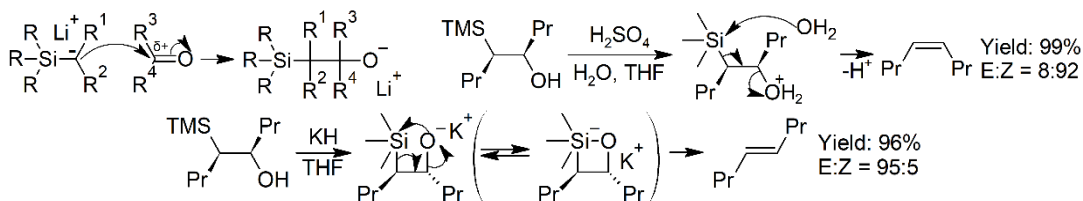


但し不安定イリドを生成する際にアルキルリチウムや LDA を塩基として用いると中間体がハロゲン化リチウムとの複塩となって安定化されて Z 体の選択性が悪くなります。これを防ぐために塩基に NaHMDS などを使用すると副生するナトリウム塩が沈殿して反応系から出るため平衡が起こらなくなります。これを **salt-free 条件** といいます。この方法で安定イリドを反応させても EZ 間の変換が遅くなり、また Z 体の方がその立体反発によりホスフィンオキシドの脱離が速いため平衡が Z 体に傾きます。逆に中間体を有機リチウムやハロゲン化リチウムで処理すると不安定イリドを用いても中間体が安定になり、E-オレフィンが主生成物になります。これを **シュロッサー変法 (Schlosser modification)** といいます。



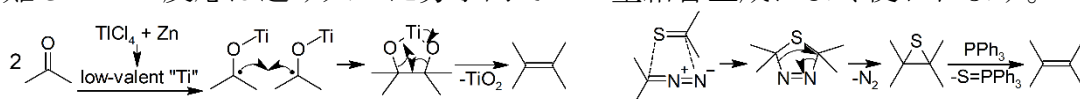
ウィッティヒ反応は反応性や試薬の塩基性等の問題により四置換オレフィンの合成は通常難しく、生成する非水溶性のホスフィンオキシドの除去が難しいという欠点があります。しかし、**ピーターソン反応 (Peterson olefination)** という α -シリルカルバニオンとカルボニルを反応させてアルケンを得る方法では、反応性の高さと四置換オレフィンが合成でき、副生物のシラノールが揮発性で取り除きやすいです。さらに、中間体の β -ヒドロキシシランを単離してジアステレオマーを分離した場合、シラノールを脱離させるのに酸を使うか塩基を使うかで立体異性を制御できます。しかし

カルバニオンに電子求引基が存在する場合、β-ヒドロキシシランの脱離が速やかに起こるため中間体が単離できずに直接アルケンまで反応が進行します。このときのアルケン塩基による脱離生成物が多く得られます。

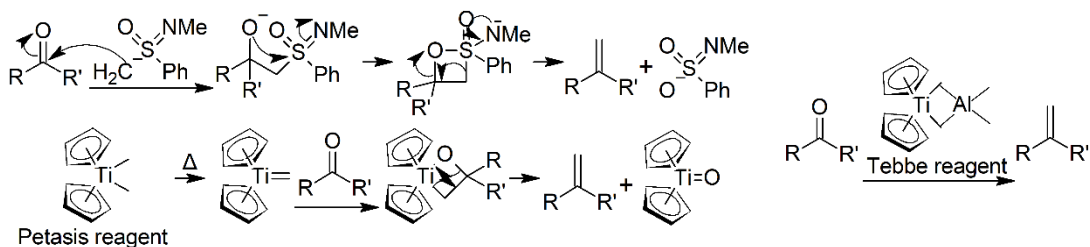


酸性条件下では anti 脱離、塩基性条件下では syn 脱離をします。

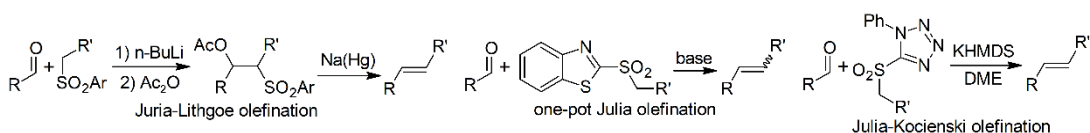
他にもオゾン分解の逆反応のような、酸素との結合力が強い低原子価チタン種で還元的にカップリングさせるマクマリー反応(McMurry coupling)や、それに似たジアゾ化合物とチオケトンカップリングさせるバートン・ケロググ反応(Barton-Kellogg reaction)があります。立体異性の制御が難しいこの反応は組み込んだ分子内での二重結合生成によく使われます。



ジョンソン オレフィン合成(Johnson olefination)ではカルボニルをメチレン化することができます。また、テッベ試薬(Tebbe reagent)やペタシス試薬(Petasis-)を使うと Wittig 反応では達成できないカルボン酸誘導体もメチレン化できます。ペタシス試薬はテッベ試薬とは違いルイス酸性ではありませんが、反応に加熱が必要です。



反応機構は省きますが、カルボニルからもアルケンの合成が可能です。



前述のオレフィンメタセシスでは金属下半分を完全にブロックできるような嵩高い触媒を用いると Z-選択的なアルケンが得られます。

おまけ 3.4 クラッキング

高温では直鎖アルカンが熱分解を起こし、ラジカル的に結合が切断されます。そして反応の最終にはエチレンやプロピレンなどのアルケンや低分子量のアルカンが生成します。工業的なアルケンの製造方法です。

4 おわりに

最後の方は非常に雑になりましたがそれでもここまでお読み下さりありがとうございました。今回の文化祭は他の部活で忙しくて展示ができない！ということになったので部誌は結構頑張ってみました(断言)。尺的に(あと疲れとか疲れる的に)特定の官能基があると起こりうる反応が説明できませんでしたが、香月・Sharpless 不斉エポキシ化や Michael 付加、溝呂木・Heck 反応など、アルケン是非常に興味深い反応が他にも大量にあるので、ここまで読み進めて下さった化学好きな方は是非調べてみて下さい。あと反応機構描くのマジでしんどいですね。この部誌を読んでアルケンの知識が深まって頂ければ最高なのですが、反応機構が美しいとかも思って貰えると筆者は陰で泣いて喜びます。(反応機構ちっちゃいとかナシで)

5 参考文献

マクマリー有機化学概説 第六版

ボルハルト・ショワー現代有機化学 上・下

ケムステ <https://www.chem-station.com/>

Wikipedia <https://ja.wikipedia.org> <https://en.wikipedia.org>

その他 <https://www.organic-chemistry.org> www.yakugaku-tik.com

<https://pslc.ws/macrog/ziegler.htm>

画像引用:

<https://www.chromacademy.com/lms/sco534/03-orbital-hybridization.html> (反応に関する前提知識)

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%B4%E7%B4%A0%E5%8C%96> (2.1 接触水素化)

使用ツール: ChemSketch (<https://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>)