

有機反応化学

第7回

2019年6月7日

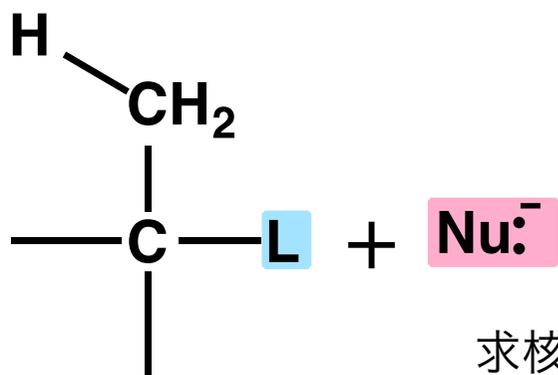
アルケンへの付加反応

大学院理学系研究科化学専攻

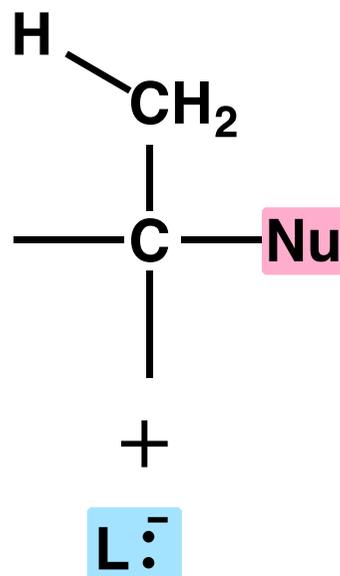
後藤 佑樹

まずは前回の復習！

前回は、**脱離反応**をやった

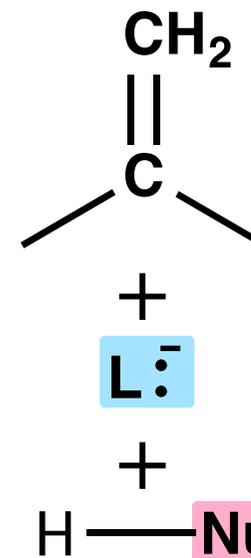


求核剤として働けば、



求核置換産物

プロトンを奪う
塩基として働けば、

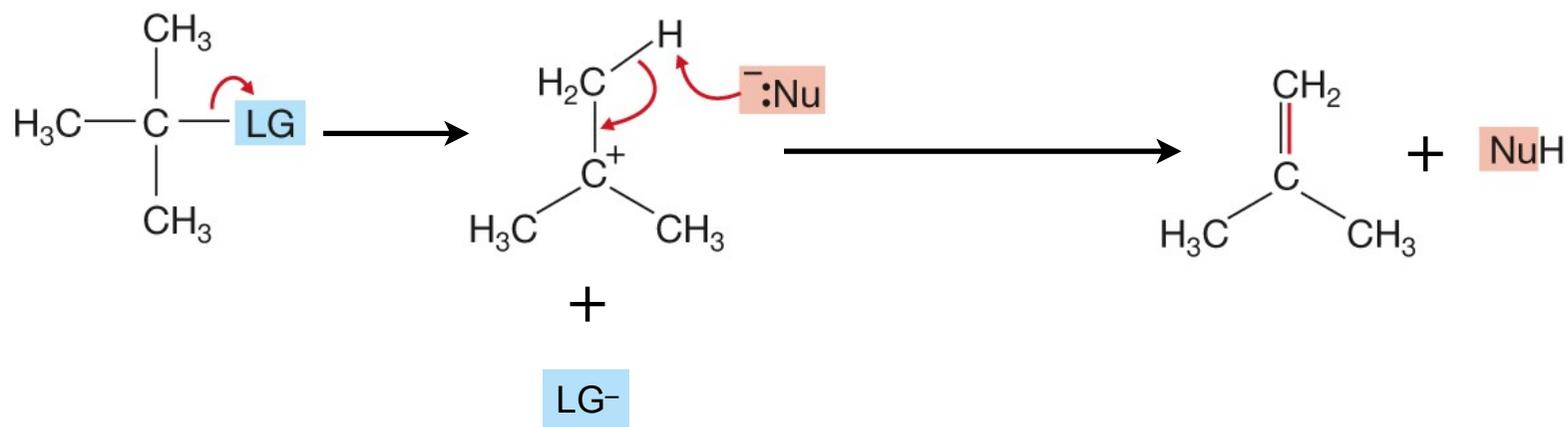


脱離産物

前回は、**脱離反応**をやった

E1 と E2 反応の二種類の反応機構がある

E1 反応はカルボカチオン中間体を経由

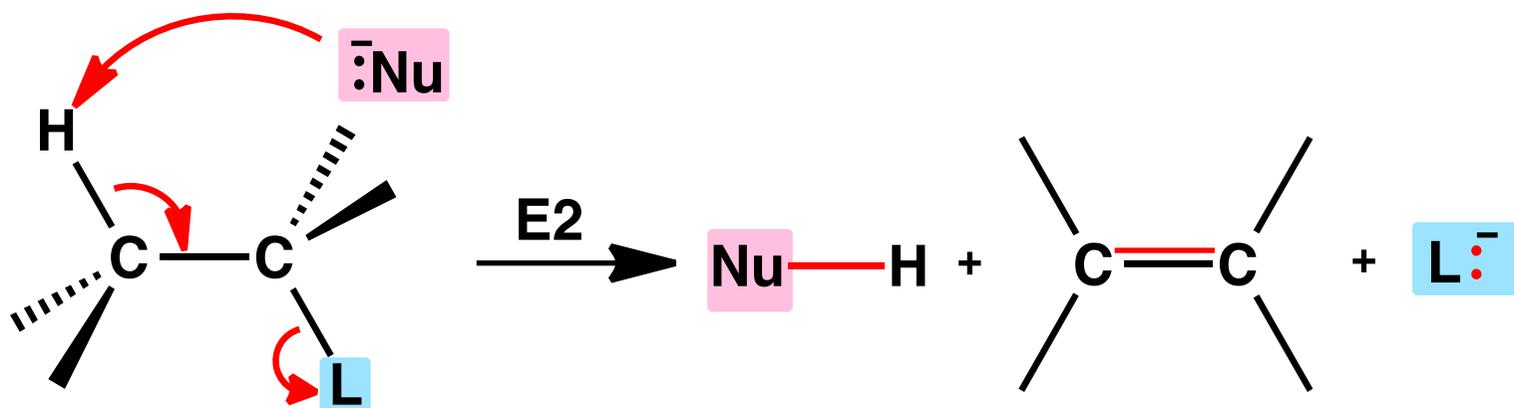


位置選択性がある (Saytzeff則)

前回は、**脱離反応**をやった

E1 と E2 反応の二種類の反応機構

E2 反応は一気に反応が進行する

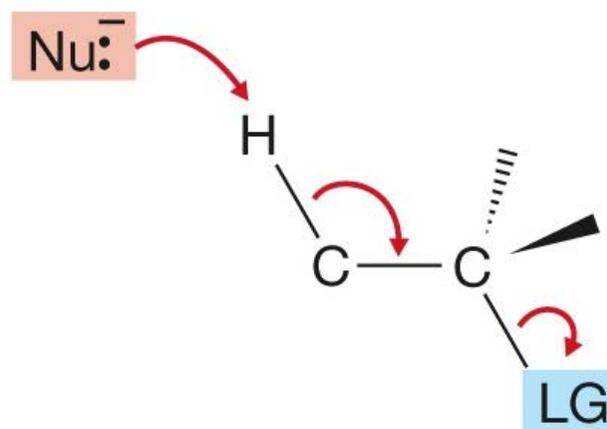


こちらにも位置選択性がある (Saytzeff則)

前回は、**脱離反応**をやった

E1 と E2 反応の二種類の反応機構

E2 反応は、一般的にアンチ脱離形式で進行する



アンチ脱離
(anti)

この、脱離する水素と脱離基の立体的な位置関係を**アンチペリプラナー**と言う
(antiperiplanar)

脱離反応を題材として、

遷移状態の重要さにも触れた

反応速度や反応の選択性を考える上で、

遷移状態

活性化エネルギー

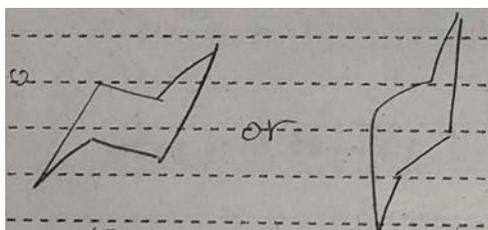
がとても大切。

質問/コメント集

- ・ アルコールは級数が同じならなぜ分子量が大きい方が沸点が高いのですか？
極性は、分子量の小さい方が強いと思うのですが。

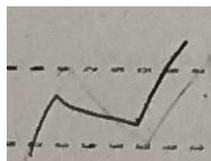
まず、「分子量が大 = 沸点高い」

その上で、同程度の分子量の場合、「極性高い = 沸点高い」

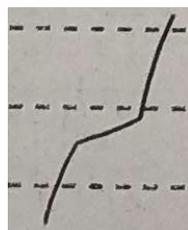


のどちらかよく忘れるのですが、

イスは



の方が



より座りやすいので、左の方が正しい

と覚えることにしました。

- ・ 演習で全然手が動かなかったのですぐ復習します
- ・ 物性化学難しいです
- ・ 物性化学でもでる内容を物性化学の授業より分かりやすく教えてもらえてありがたいです

その他のコメントは、（教室のカメラが動けば）書画カメラで！

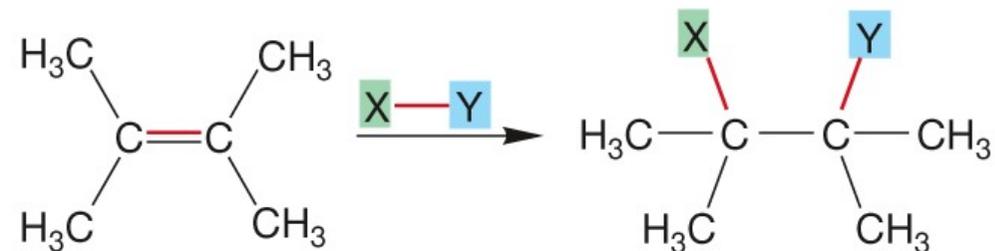
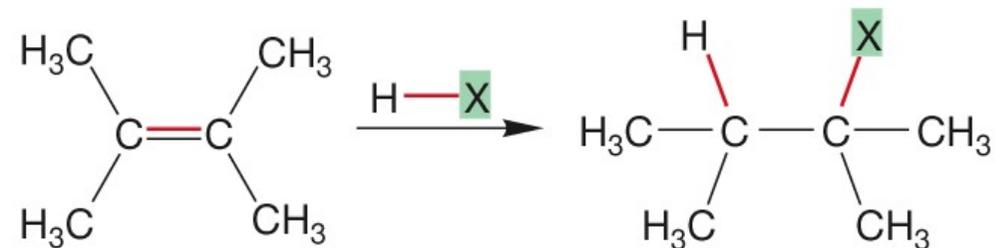
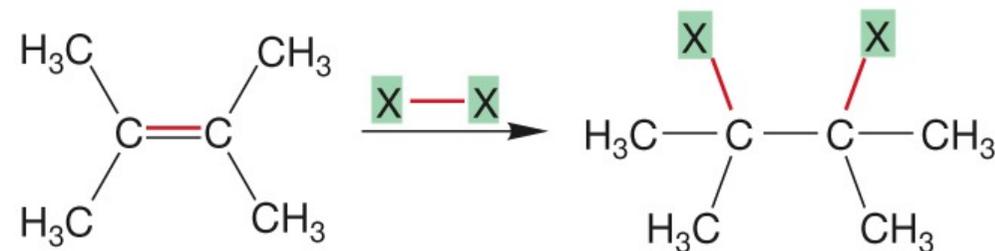
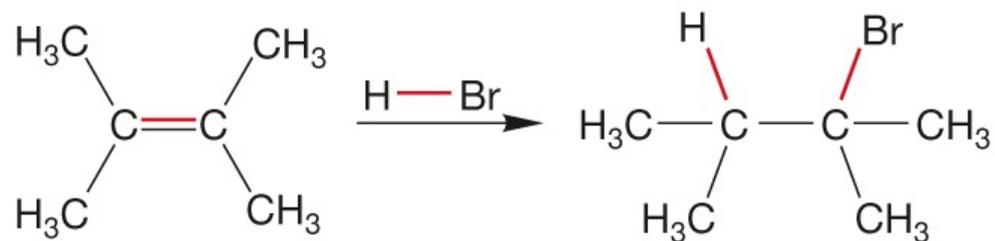
第7回

アルケンへの付加反応



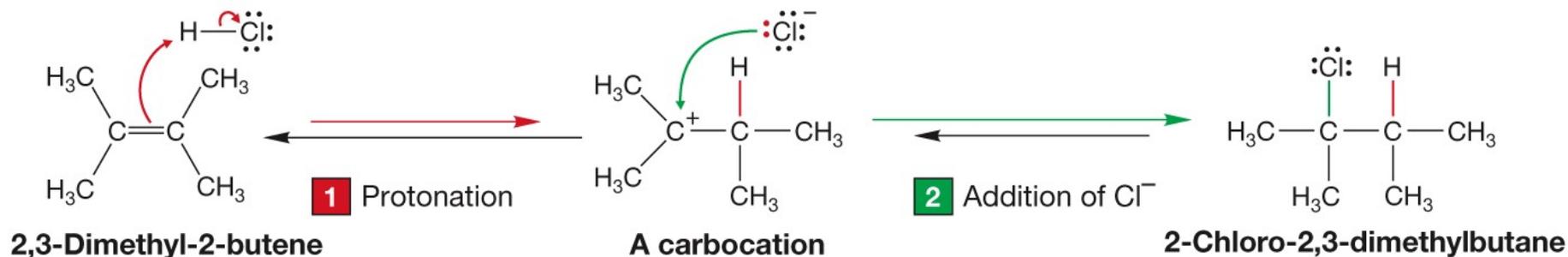
アルケンへの付加反応

付加反応の例





反応機構が一番分かりやすい **HXの付加反応** からやる

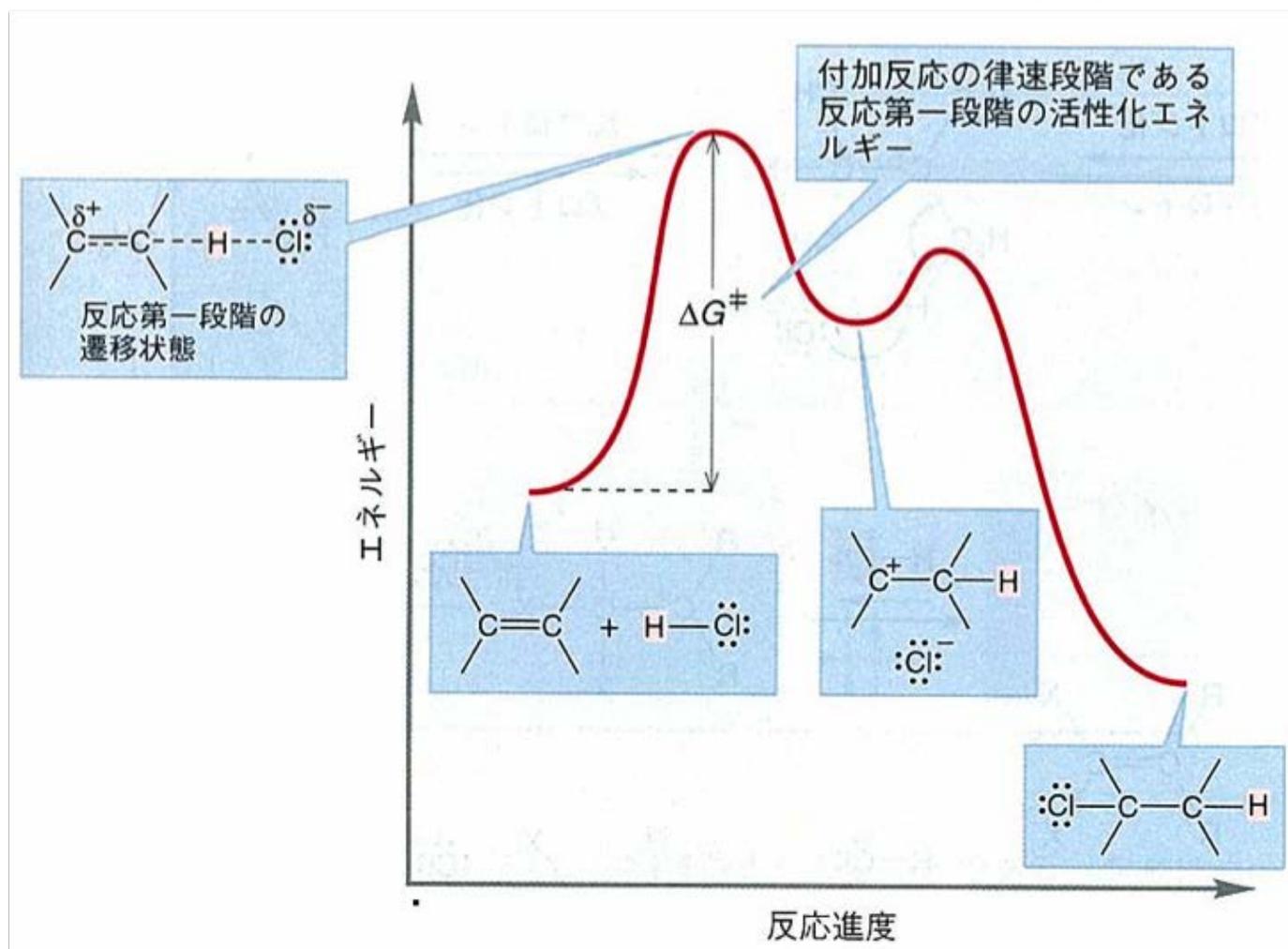


二段階の反応機構

1. アルケンへのプロトン付加
→ カルボカチオンが生成
2. ハロゲン化物イオン (X⁻) がカチオン炭素に付加
→ 付加産物 (ハロゲン化アルキル) が生成



付加反応のエネルギー図



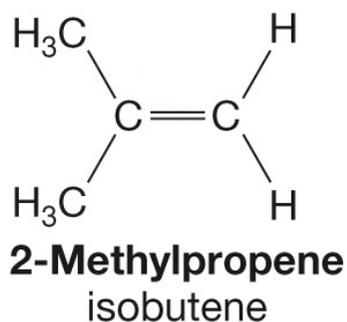
塩化水素のアルケンへの単純な付加では、カルボカチオンが吸熱的に生成する第一段階が遅く、律速段階である。

(カルボカチオンは不安定！)

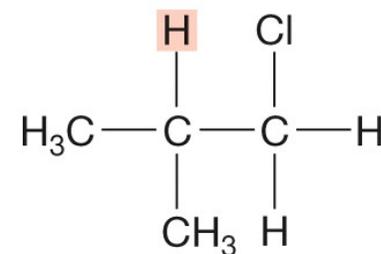
**中間体のカチオンを
考慮することが
付加反応においてとても重要**



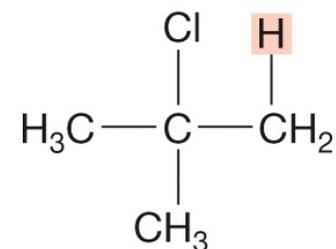
非対称アルケンへのHX付加 位置選択性



+ HCl



どっち???



Markovnikov則：（単純なアルケンへのハロゲン化水素の付加では）
水素原子はアルキル基のより少ない炭素原子に結合し、
より多置換のハロゲン化物が生成する。

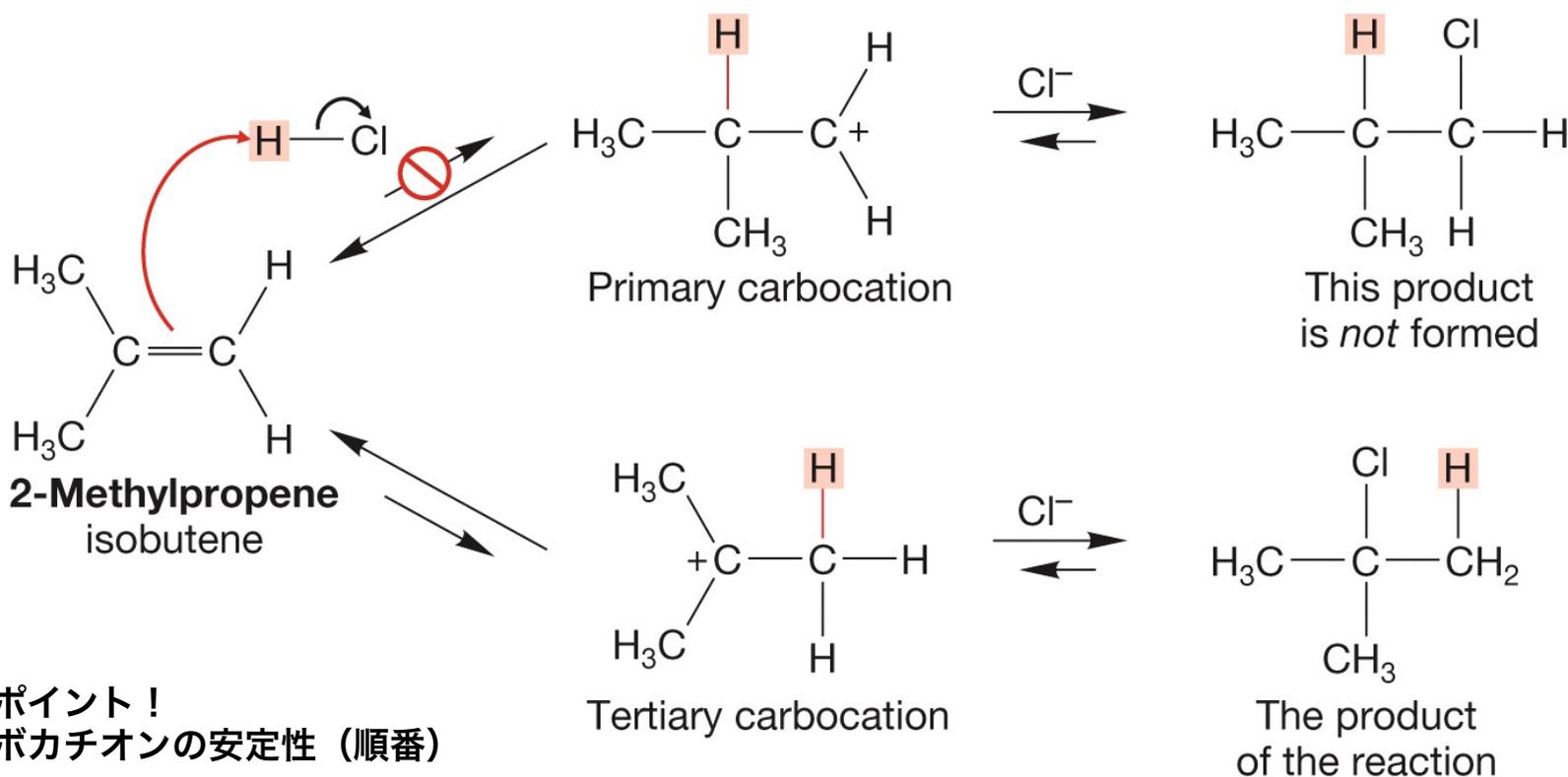


非対称アルケンへのHX付加 位置選択性

Markovnikov則：（単純なアルケンへのハロゲン化水素の付加では）
水素原子はアルキル基のより少ない炭素原子に結合し、
より多置換のハロゲン化物が生成する。

なぜ？

カルボカチオン中間体を考えよう

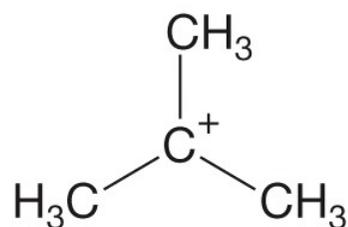


復習ポイント！
カルボカチオンの安定性（順番）

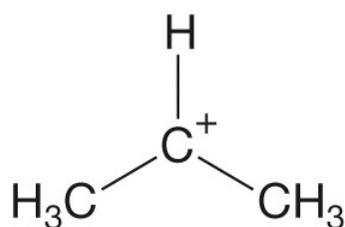


カルボカチオンの安定性（復習）

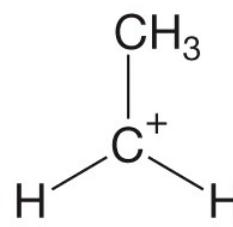
より安定



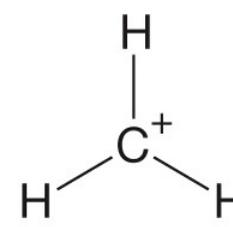
第三級



第二級



第一級



メチル

より不安定

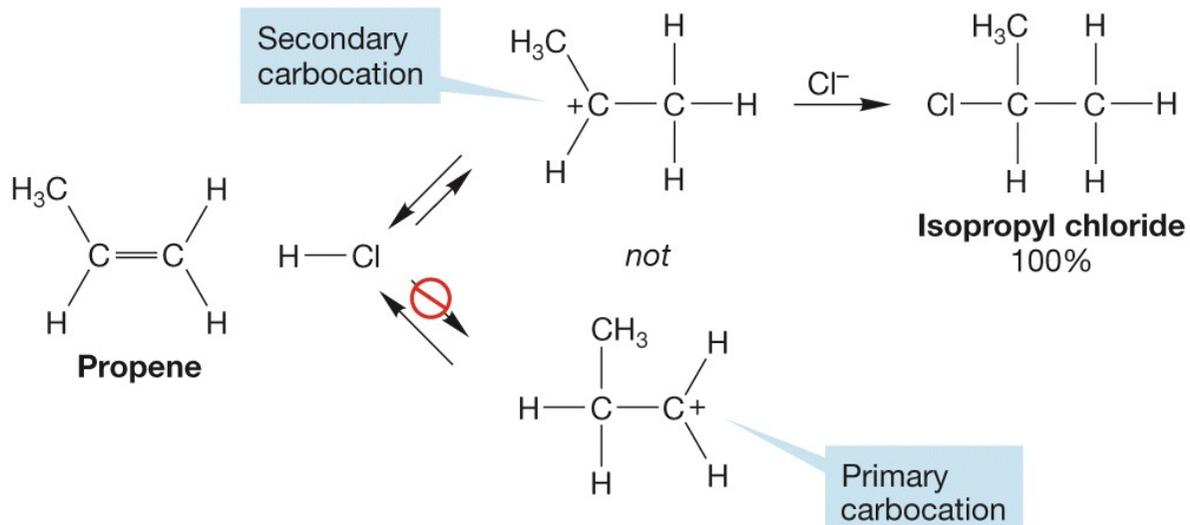
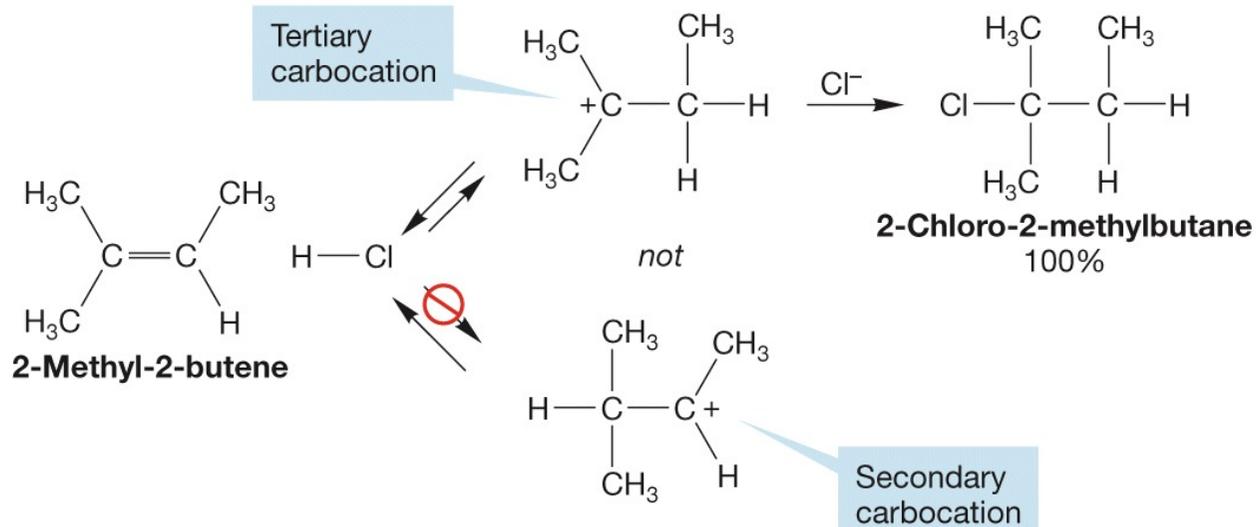
★★★★★ 理由は、「超共役」
気になったら自習。（第五回の配付資料にも記載）



非対称アルケンへのHX付加

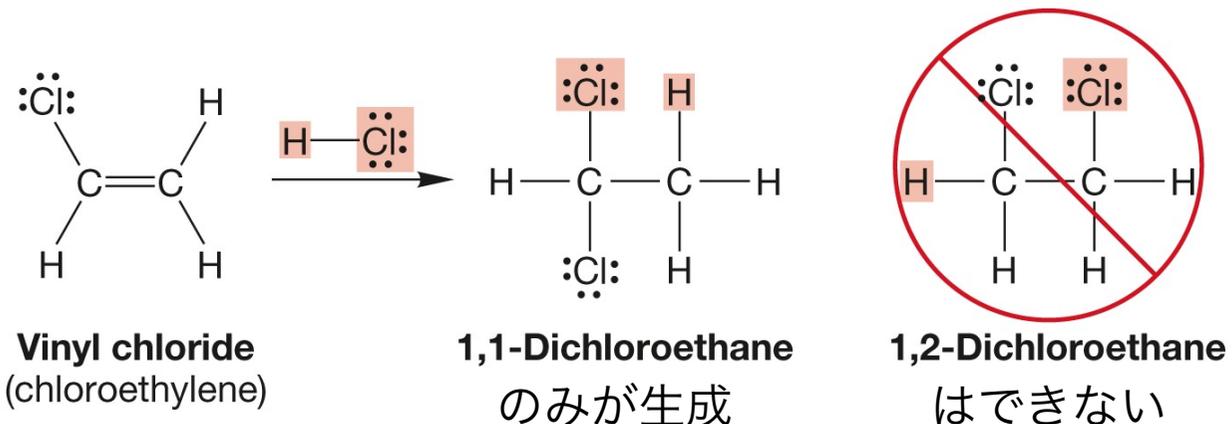
位置選択性

その他に実例



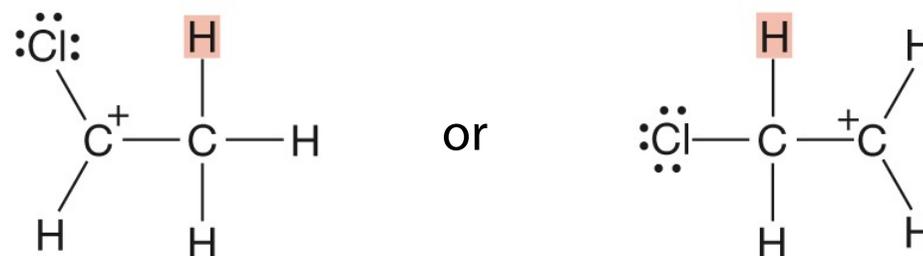


単純ではないアルケンへの付加における位置選択性

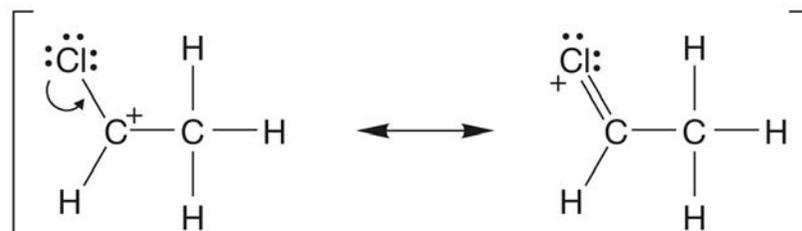


なぜ？ やはりカルボカチオン中間体を考える

ありうる中間体は



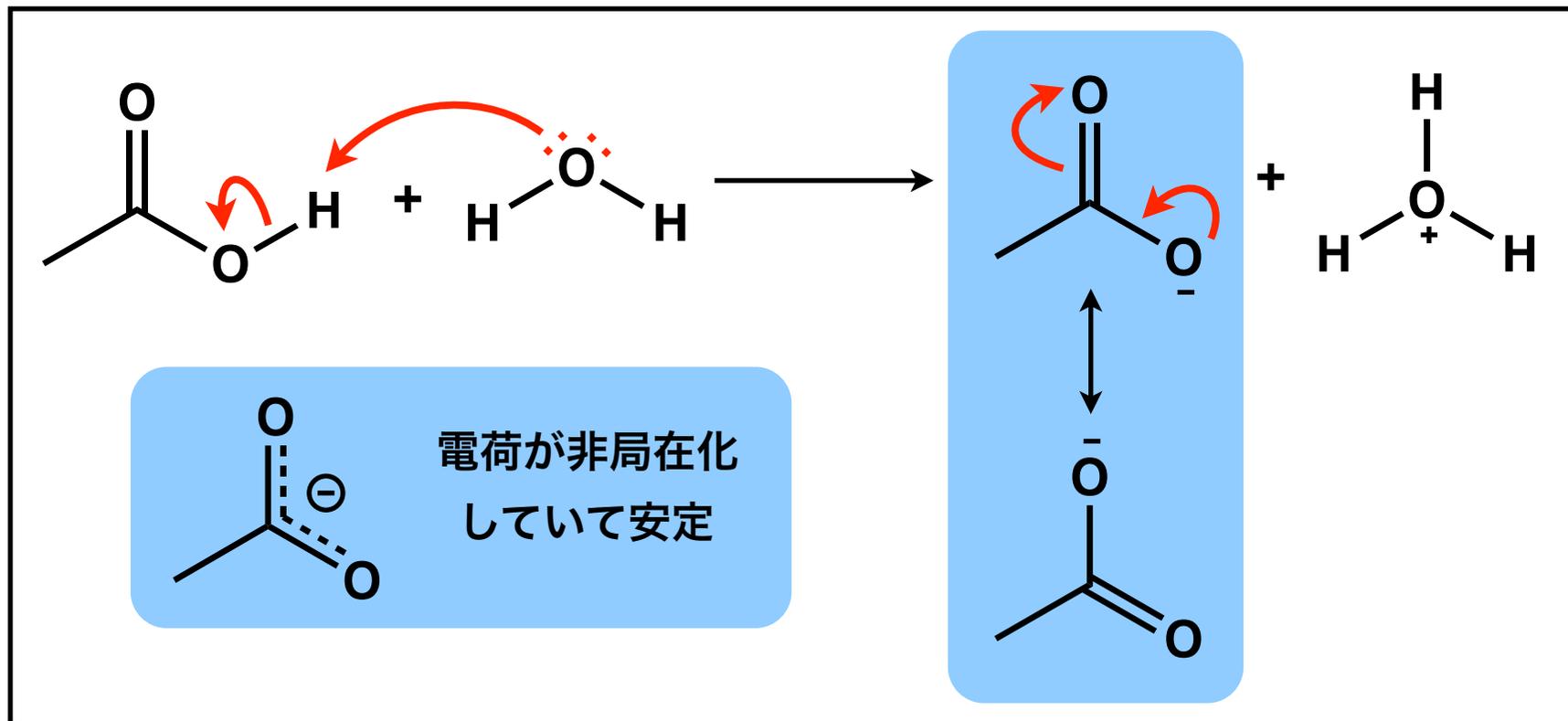
左のカチオンは、
共鳴構造式が書ける！



復習ポイント！
安定性と電荷の非局在化の関係



復習 電荷非局在化と安定性



電荷が非局在化 = 安定化される

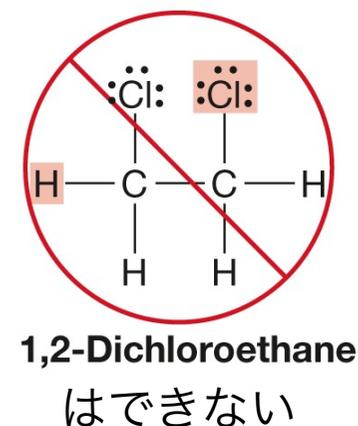
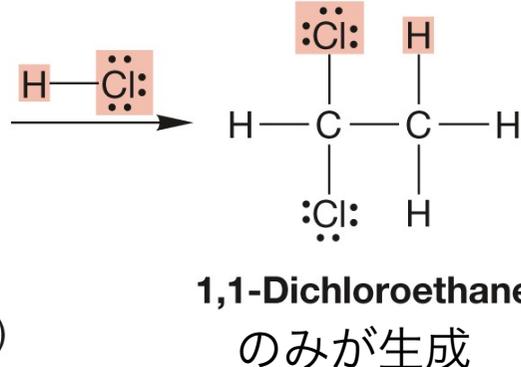
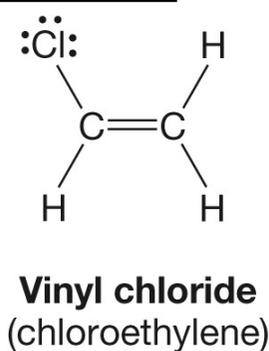
共鳴構造式がたくさん書ける = 安定な化学種

(これは、酸/塩基に限らず、有機化学全般に当てはまる原則なので大事)

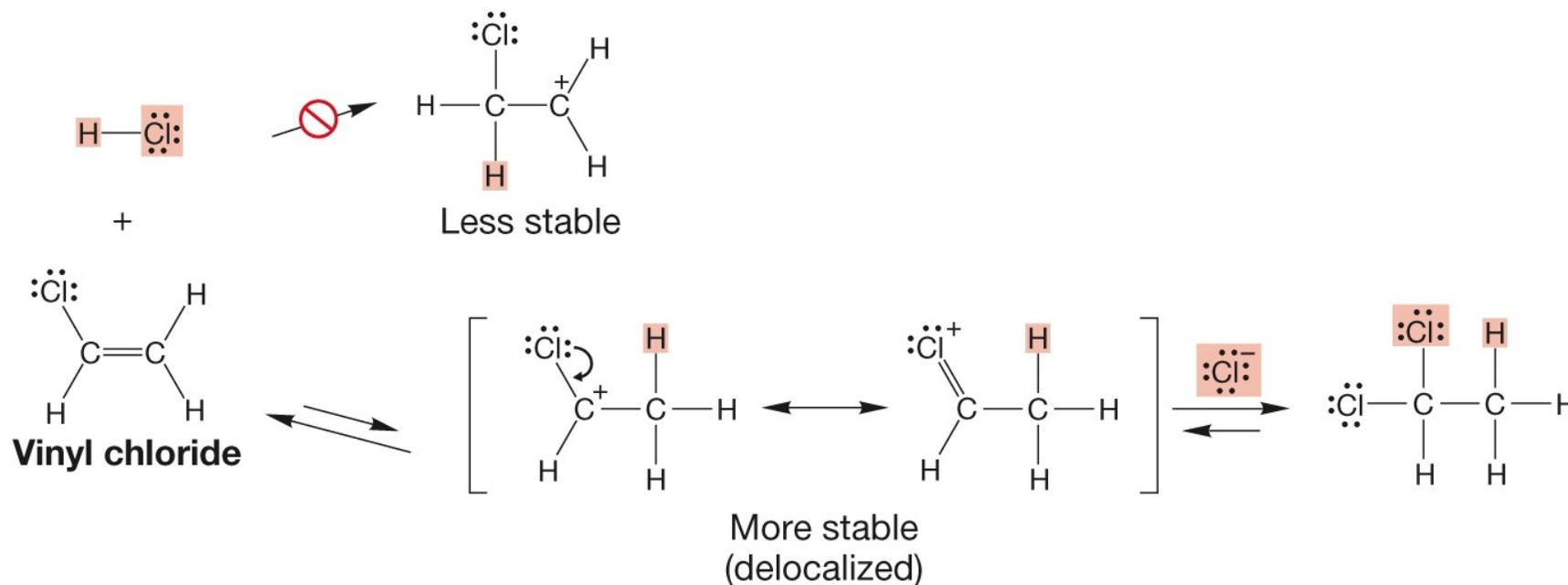


単純ではないアルケンへの付加における位置選択性

電子供与性置換基をもつケース



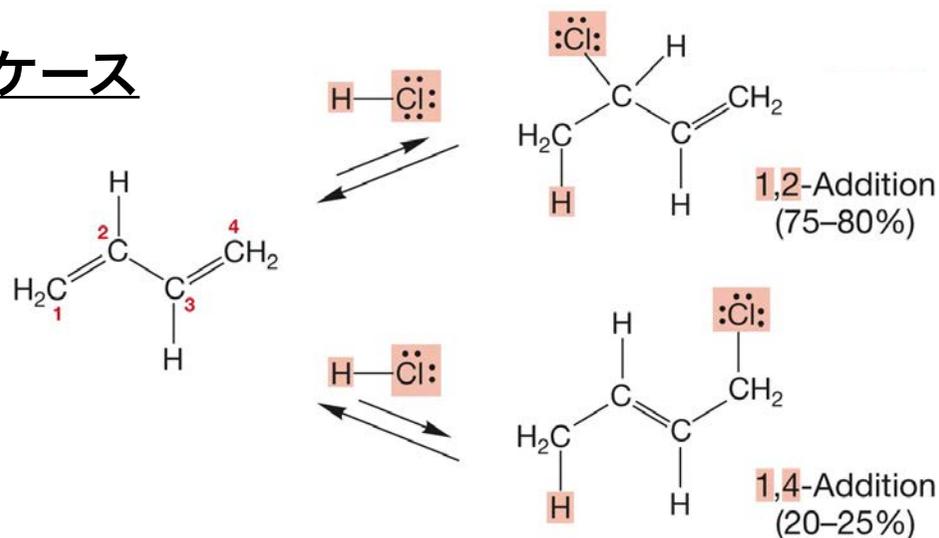
まとめると





単純ではないアルケンへの付加における位置選択性

ジエンのケース



こんな生成物もできる！

なぜ？ やはり×2 カルボカチオン中間体を考える

プロトン化の場所は二通りあるが...

or

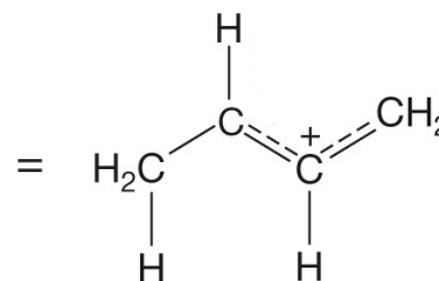
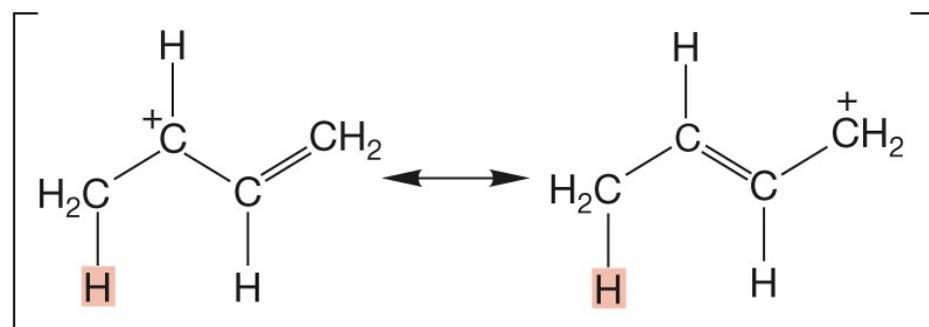
第一級カチオン = 不安定
これはできない



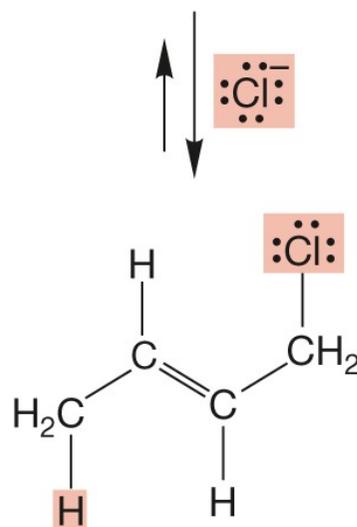
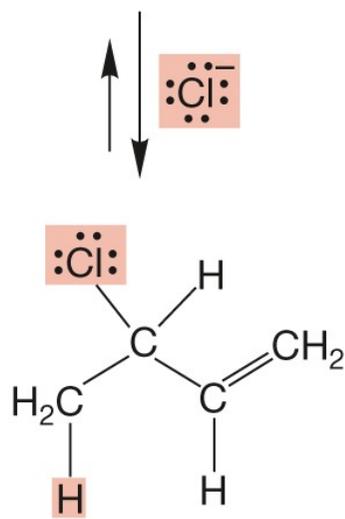
単純ではないアルケンへの付加における位置選択性

ジエンのケース

この中間体は共鳴構造式が書ける！



電荷が非局在化した
カチオン中間体

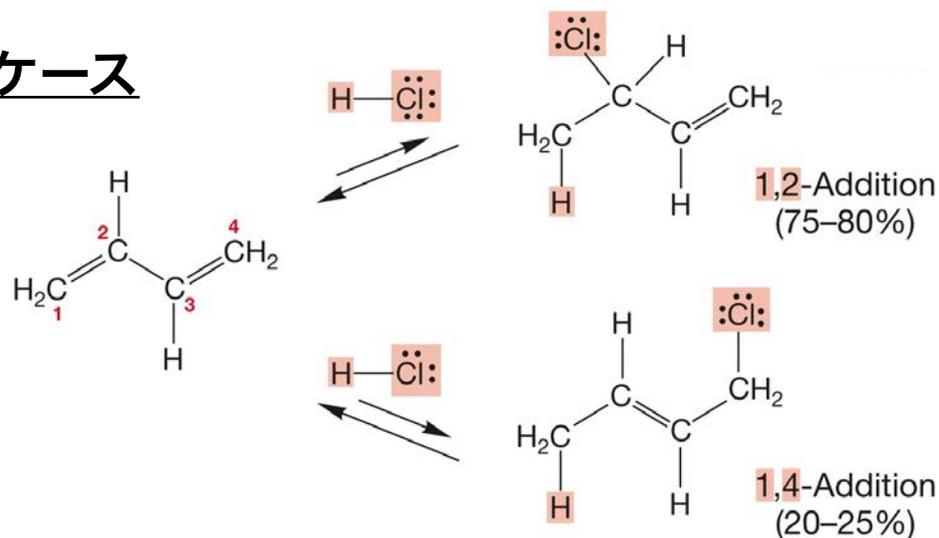


二重結合の隣の炭素上のカチオン
= アリルカチオン
特に安定



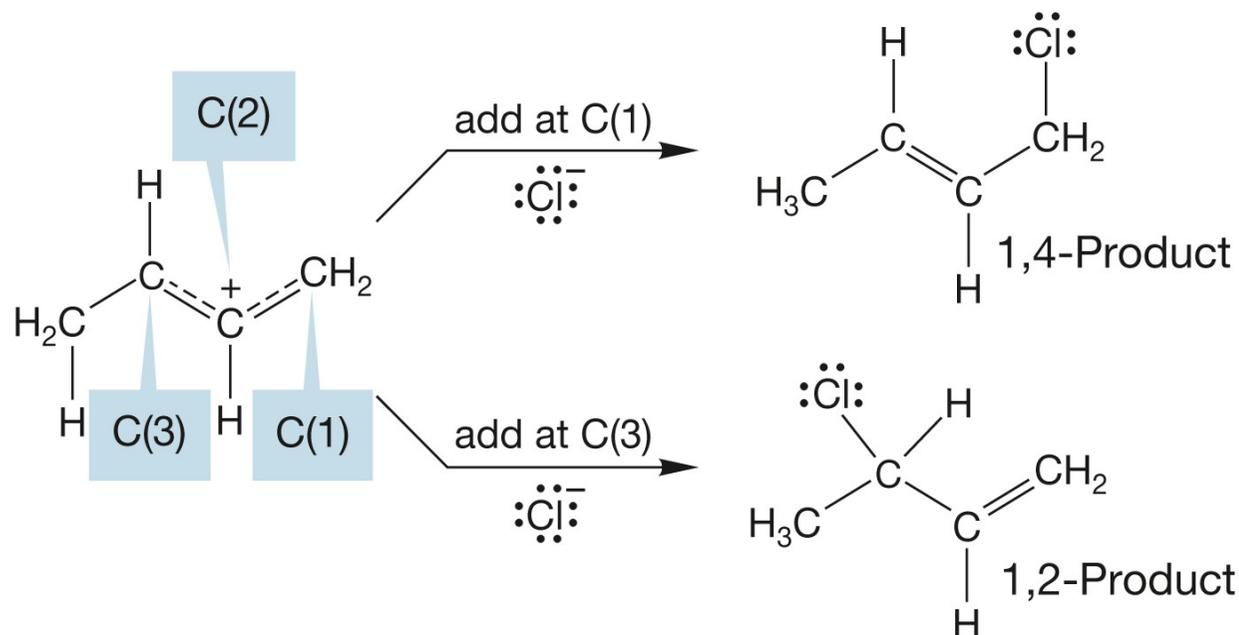
単純ではないアルケンへの付加における位置選択性

ジエンのケース



こんな生成物もできる！

まとめると

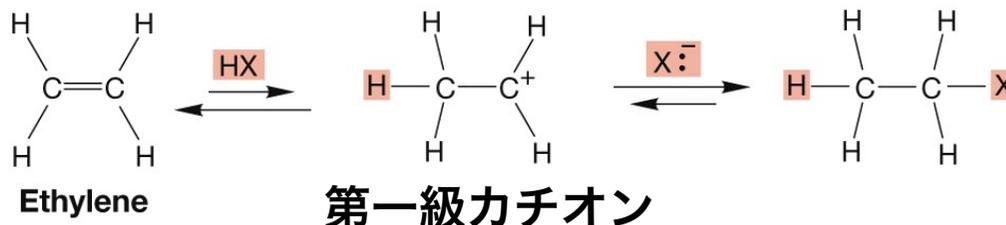




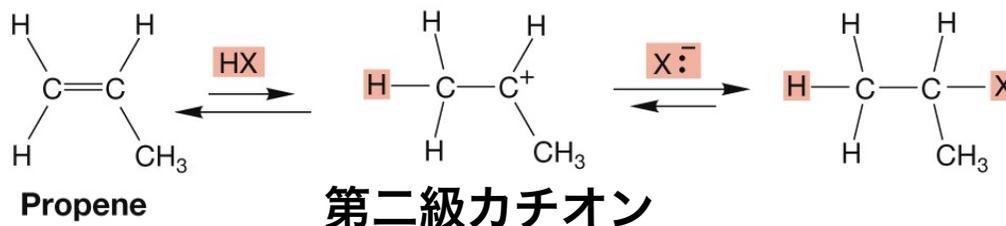
中間体の安定性は、位置選択性だけでなく速度にも影響

相対反応速度

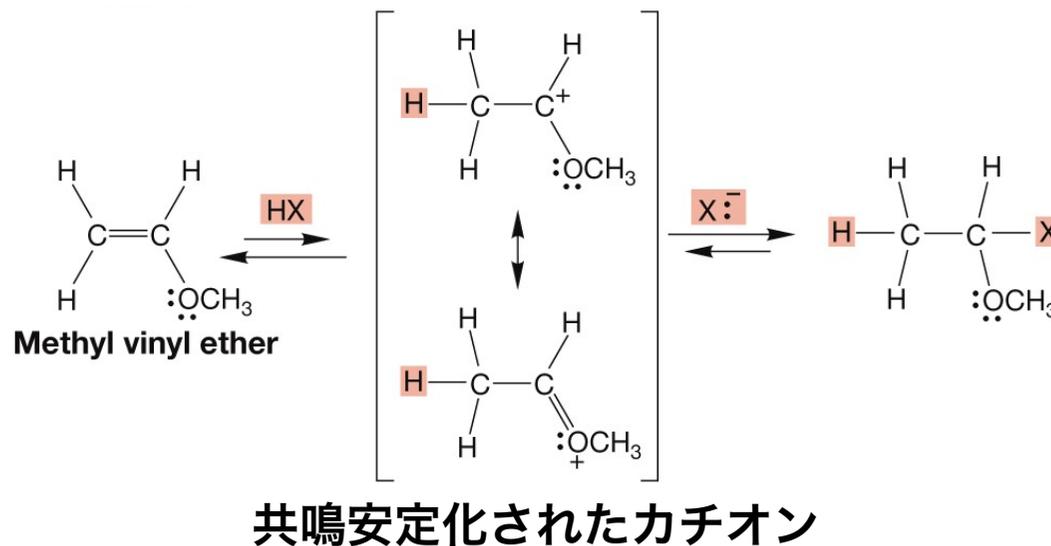
1



2×10^6

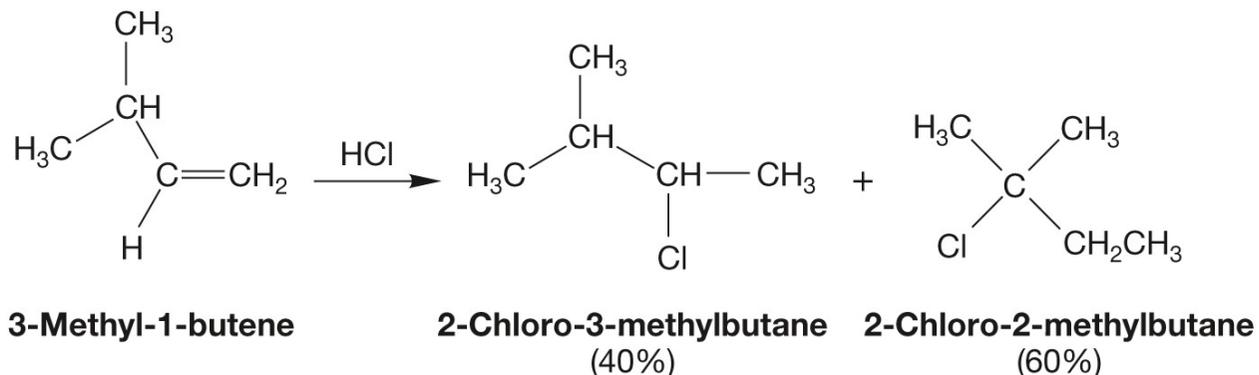


5×10^{14}



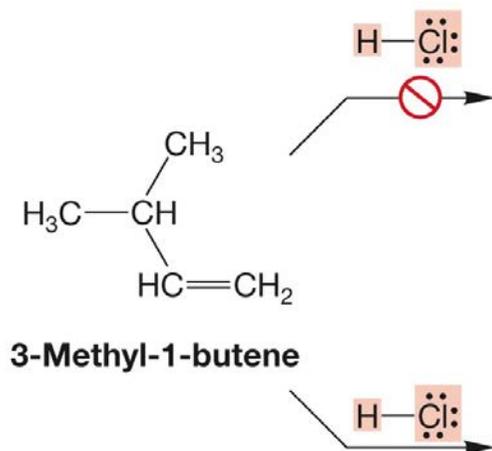


カルボカチオン中間体における転位反応



なんで??

やはり×3 カルボカチオン中間体を考える
くどいようだが、中間体は

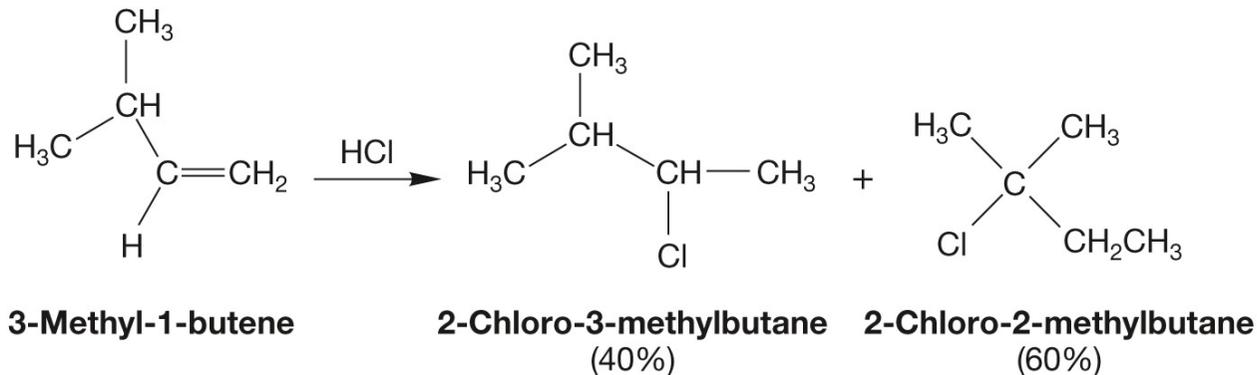


不安定なコレではなく

より安定なコチラ

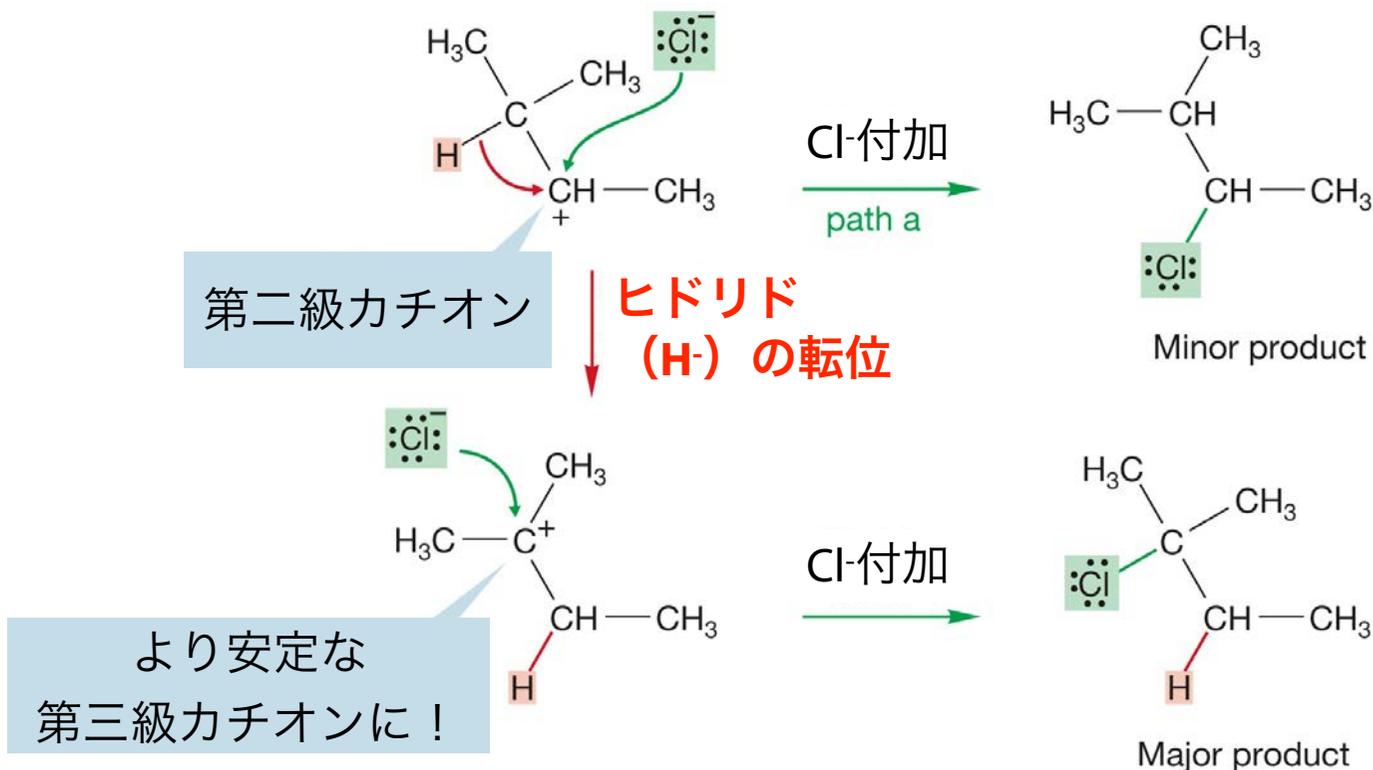


カルボカチオン中間体における転位反応



なんで??

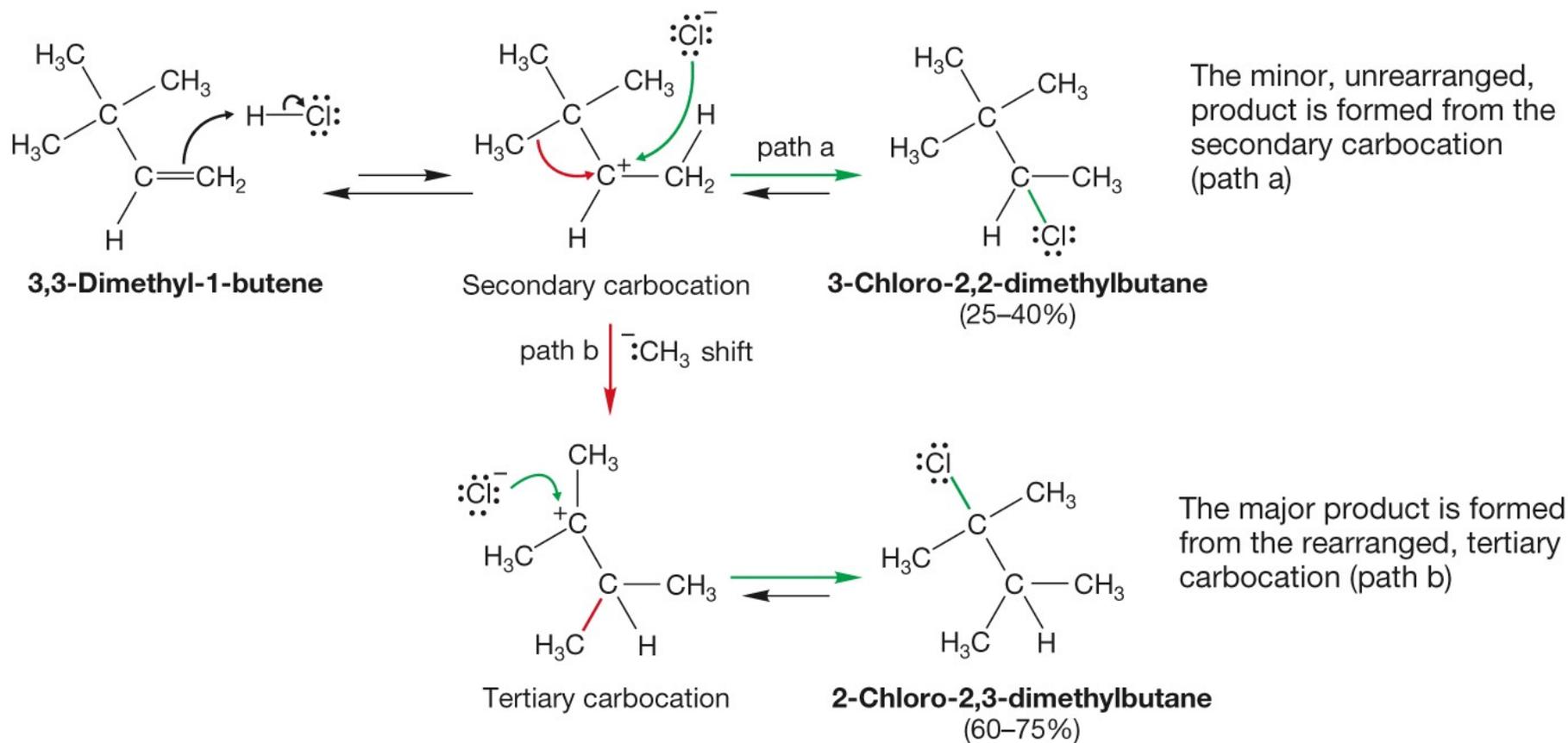
やはり×3 カルボカチオン中間体を考える





カルボカチオン中間体における転位反応

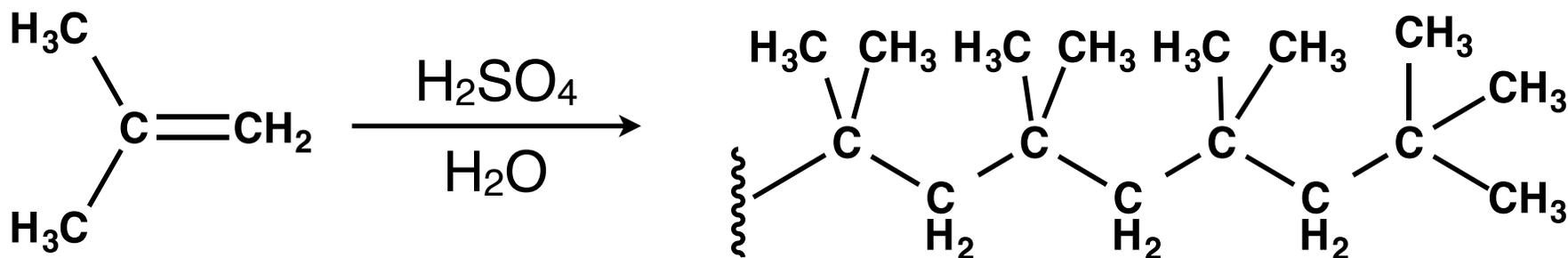
その他の例 炭素も転位する



カルボカチオン中間体は隙あらば
より安定なカチオンに転位しようとするので注意



【参考】アルケンの付加重合



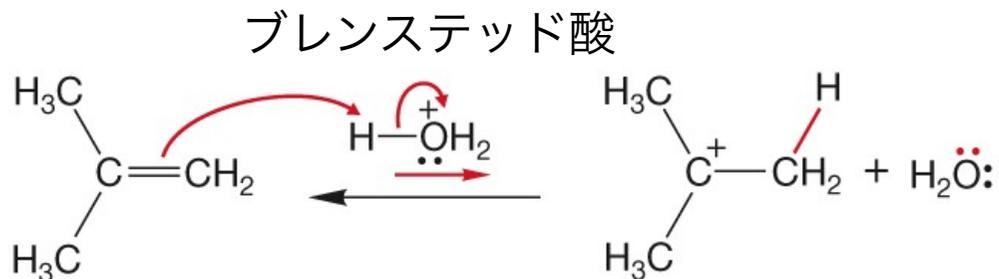
その反応機構は？



【参考】アルケンの付加重合

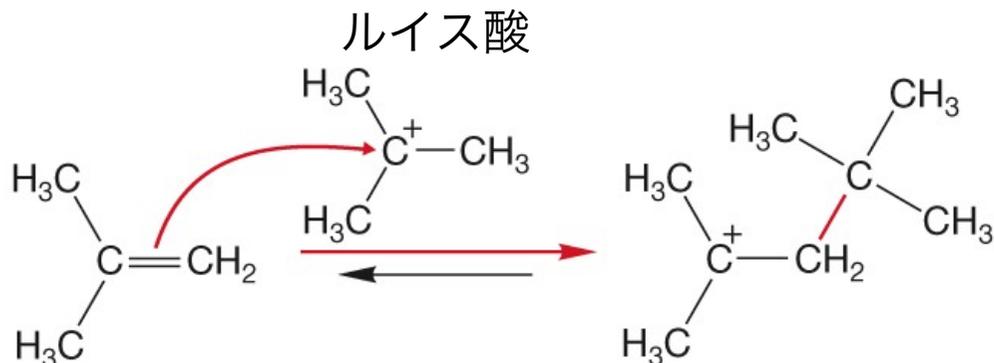
その反応機構は？

開始反応



アルケンは
ブレンステッド塩基
として働く

伸長反応



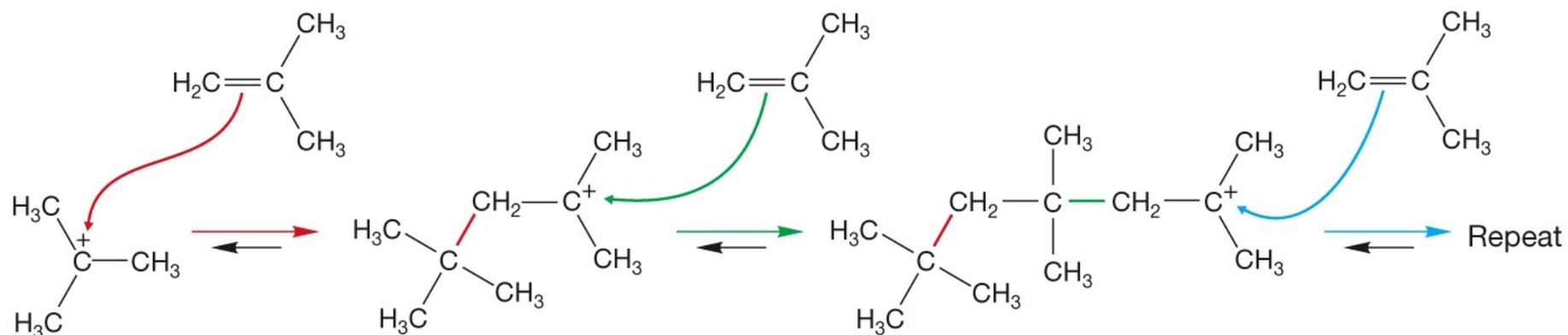
これらの繰り返し

アルケンは
ルイス塩基
として働く



【参考】アルケンの付加重合

その反応機構は？



付加重合のうち、伸長中間体がカチオンであるものを特に、
カチオン重合と呼ぶ



アルケンの水和

復習ポイント！

pKaによる酸性度の比較

付加反応を起こすHBrやHClと

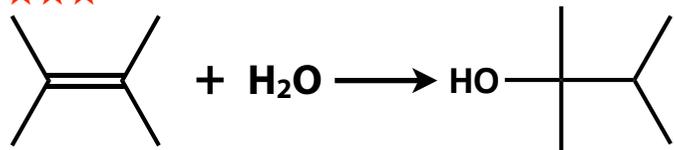
起こさない水の酸性度を比較せよ。

水もHX試薬の一種と考えられる (H-OH)。

ということは...

アルケンと水を混ぜると、水の付加反応 (水和) でアルコールができる？

No! 水の酸性度は低く、二重結合のプロトン化を (ほとんど) できない



を例に、この状況のエネルギー図を書いてみよう



他の内容をじっくりと説明するため、
コチラについては、★★★★扱いにします。
ただ、内容は決して ちょうむず ではないので、
各自自習してもらえれば理解が進むと思います。
質問があれば、個別に聞きに来て下さい。



アルケンの水和

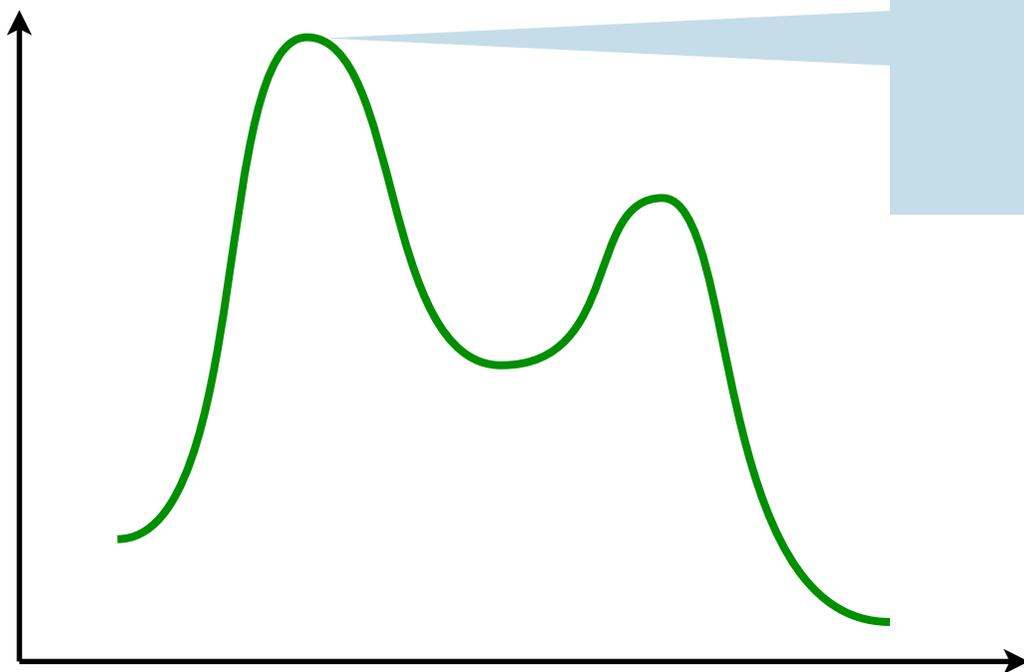
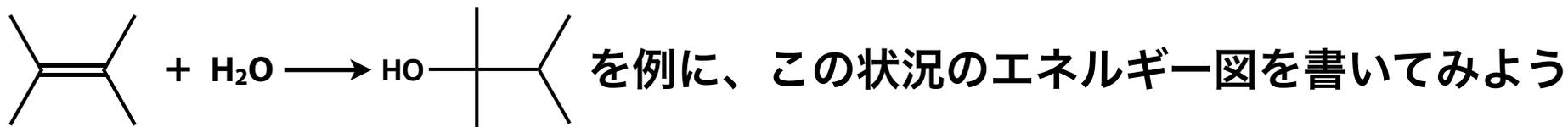
復習ポイント！
pKaによる酸性度の比較
付加反応を起こすHBrやHClと
起こさない水の酸性度を比較せよ。

水もHX試薬の一種と考えられる (H-OH)。

ということは...

アルケンと水を混ぜると、水の付加反応 (水和) でアルコールができる？

No! 水の酸性度は低く、二重結合のプロトン化を (ほとんど) できない





アルケンの水和

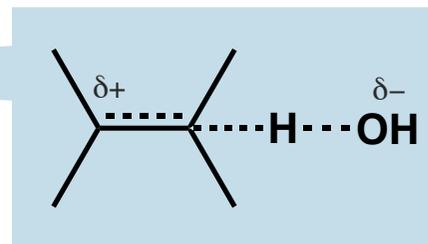
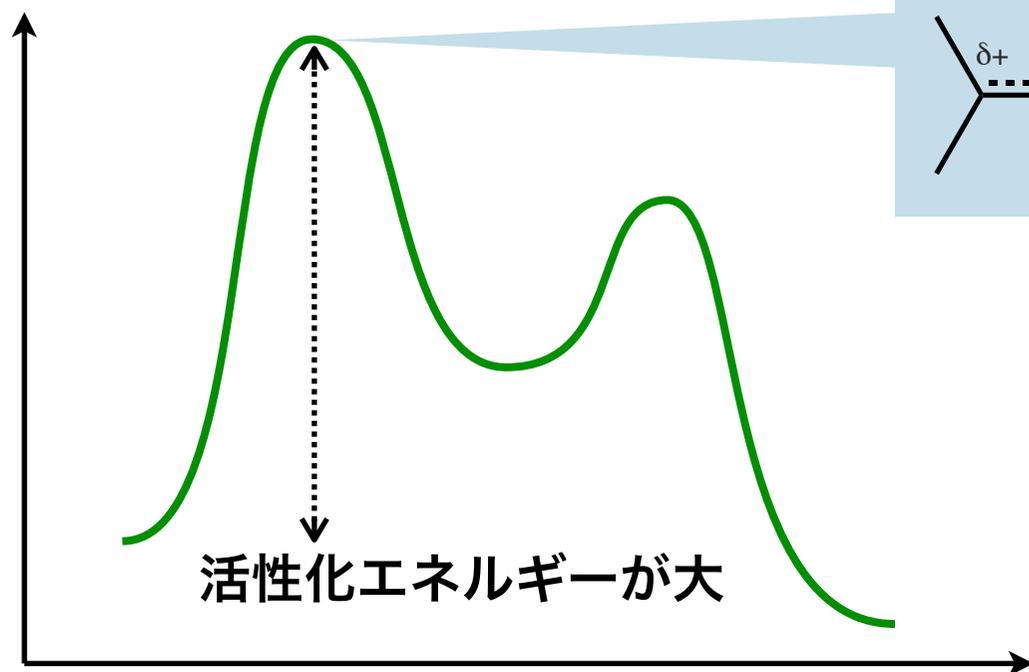
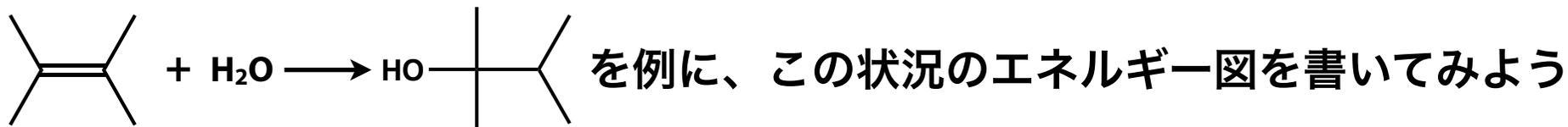
復習ポイント！
pKaによる酸性度の比較
付加反応を起こすHBrやHClと
起こさない水の酸性度を比較せよ。

水もHX試薬の一種と考えられる (H-OH)。

ということは...

アルケンと水を混ぜると、水の付加反応 (水和) でアルコールができる？

No! 水の酸性度は低く、二重結合のプロトン化を (ほとんど) できない



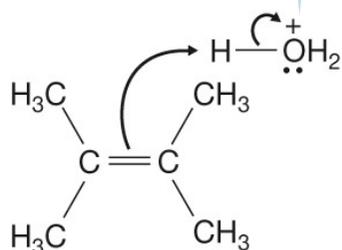
どうすれば良いか...
活性化エネルギーを下げる
工夫をすれば良い!



アルケンの水和

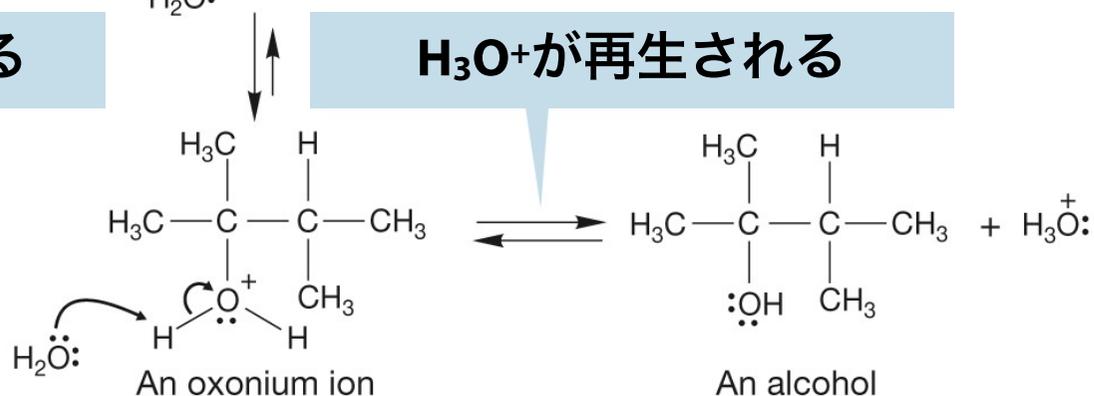
アルケンの水和には酸触媒を用いる。(H₃O⁺が触媒として機能)

H₃O⁺は水よりも強い酸



H₃O⁺が消費される

H₃O⁺が再生される



触媒の定義： 1. 反応で消費されない

2. 反応の原料と生成物は変わらず、反応経路（機構）だけ変える



アルケンの水和

【復習】 H_2O と H_3O^+ の酸性度の比較

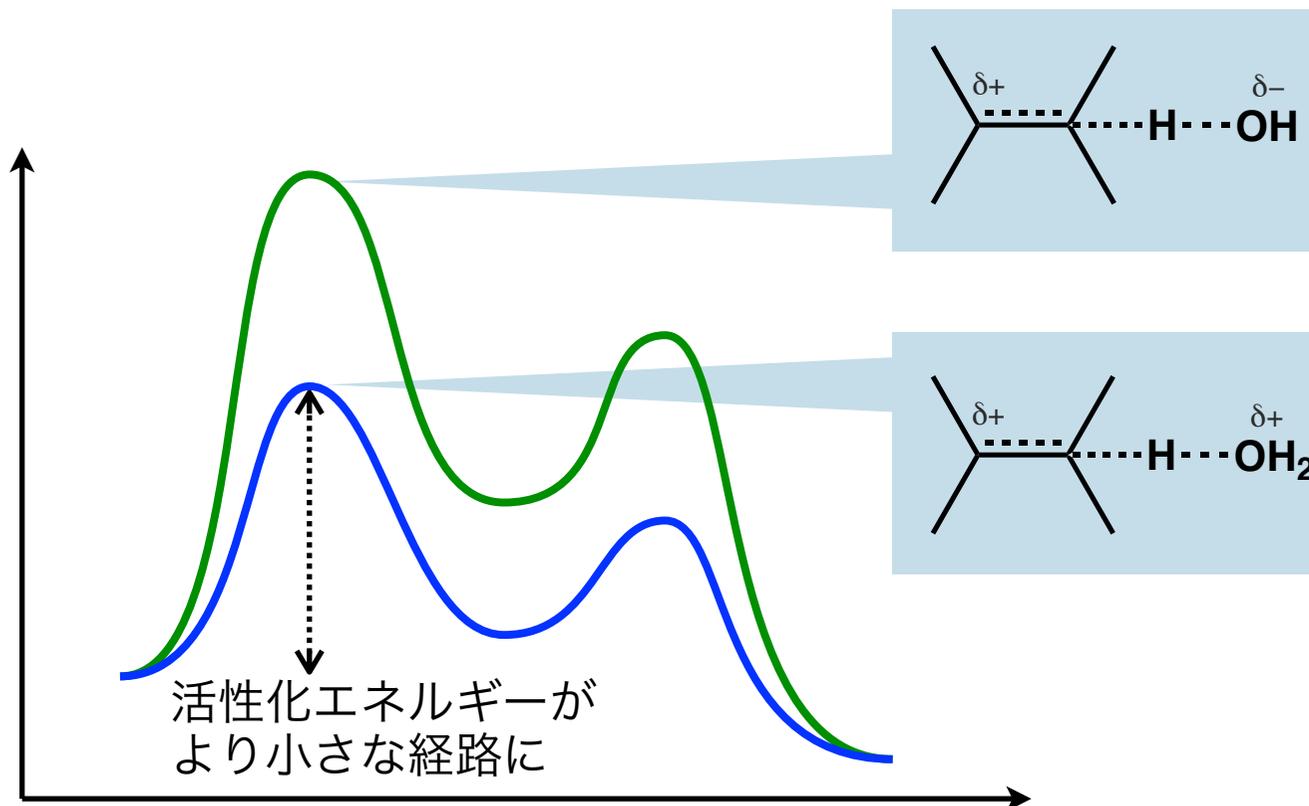
化合物	$\text{p}K_a$	化合物	$\text{p}K_a$
HI	-10	H_4N^+	9.2
H_2SO_4	-3	CH_3OH	15.5
HBr	-9	H_2O	15.7
HCl	-8	ROH	16~18
ROH_2^+	-2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	24
H_3O^+	-1.7	NH_3	38
HNO_3	-1.3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	50
HF	3.2	$(\text{CH}_2)_3$ (シクロプロパン)	46
RCOOH	4~5	CH_4	50~60
H_2S	7.0	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	50~70

異なる種類の H がある場合、H が酸として解離する。



アルケンの水和

アルケンの水和には酸触媒を用いる。(H₃O⁺が触媒として機能)

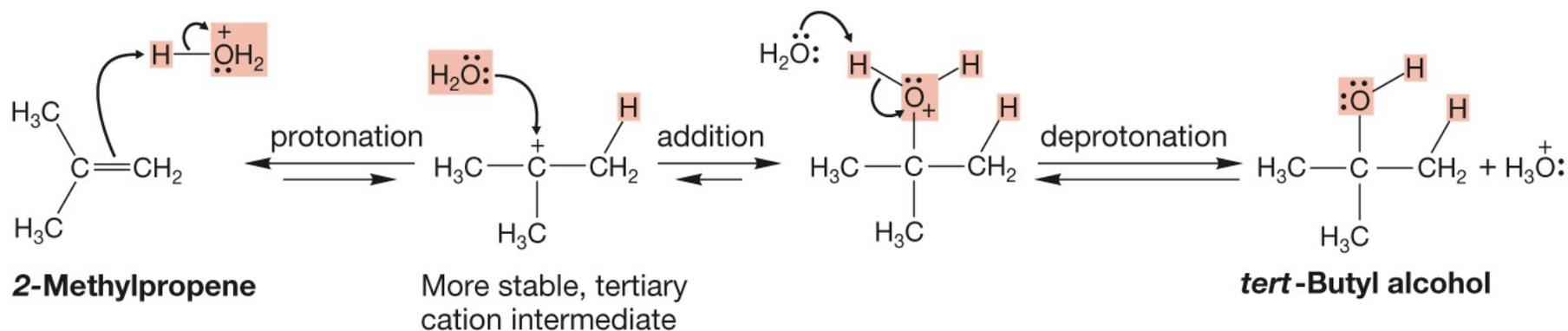


- 触媒の定義：
1. 反応で消費されない
 2. 反応の原料と生成物は変わらず、反応経路（機構）だけ変える



アルケンの水和 まとめ

アルケンの水和には酸触媒を用いる。(H₃O⁺が触媒として機能)

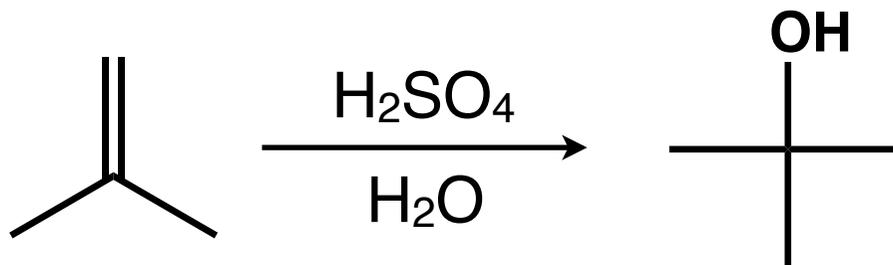


中間体はやはり、カルボカチオン
ということで、位置選択性はやはりマルコフニコフ則にのっとる

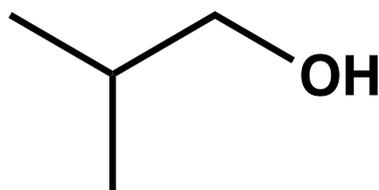
**アルケンからアルコールを
合成する重要反応
ヒドロホウ素化**

★★ アルケンからアルコールを合成するには？

アルケンに水を付加（水和）させれば良い



でもこの方法だと、



は合成できない。
(マルコフニコフ則)

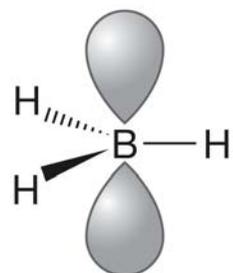
つまり、アルケンの水和は、汎用的なアルコール合成法とはいえない



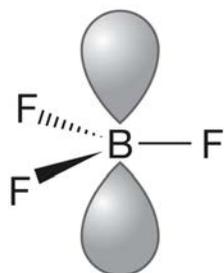
そこで、ヒドロホウ素化が有用

アルケンに対して BH_3 が付加する反応

反応を見る前に... BH_3 ってどんな化合物？



Borane



Boron trifluoride

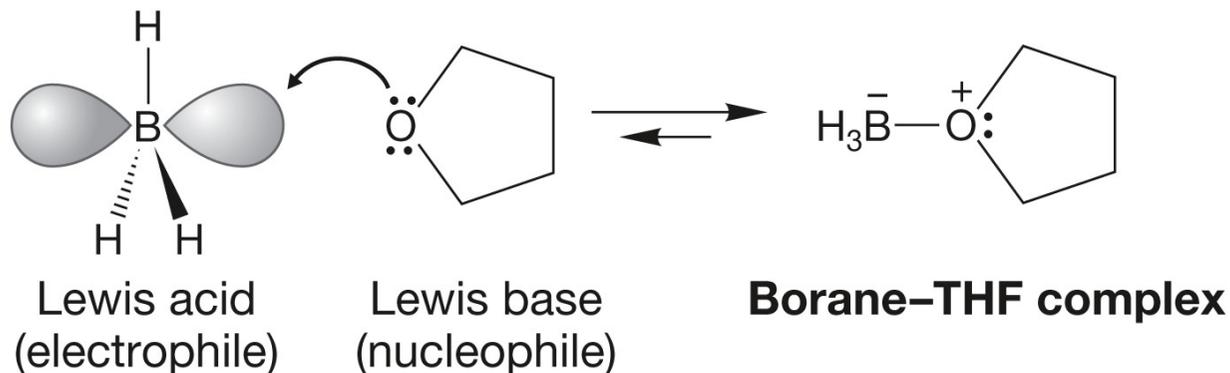
BF_3 と同様、空の2p軌道を持ち、
強いルイス酸 = 求電子試薬として働く

電子を欲しがっている！

復習ポイント！
ルイス酸の例



BH_3 は不安定なため、エーテルとの錯体の状態にして扱う

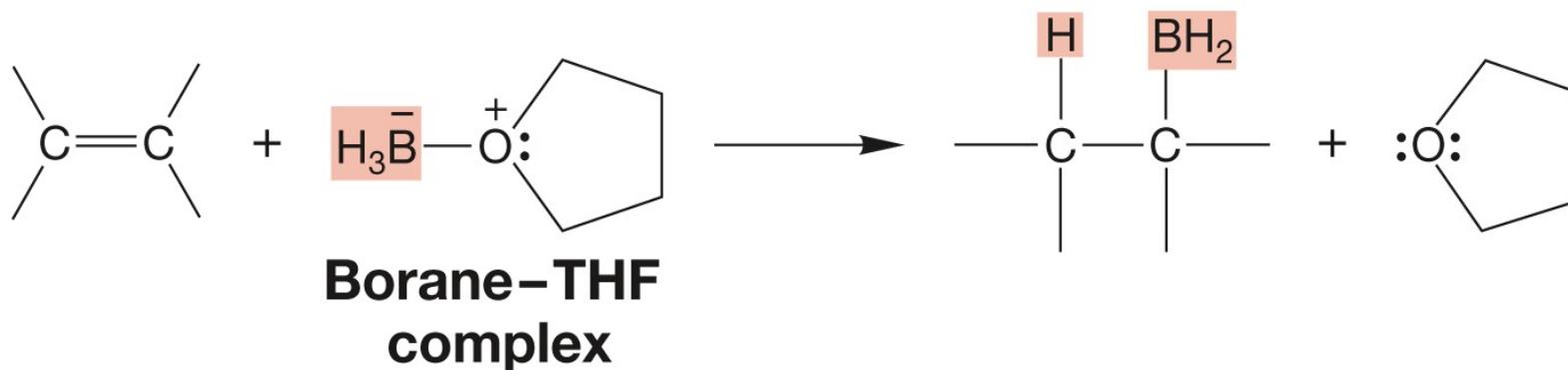




そこで、ヒドロホウ素化が有用

アルケンに対してBH₃が付加する反応

反応自体はとてもシンプル (H-BH₂が二重結合に付加してると考えてみて)

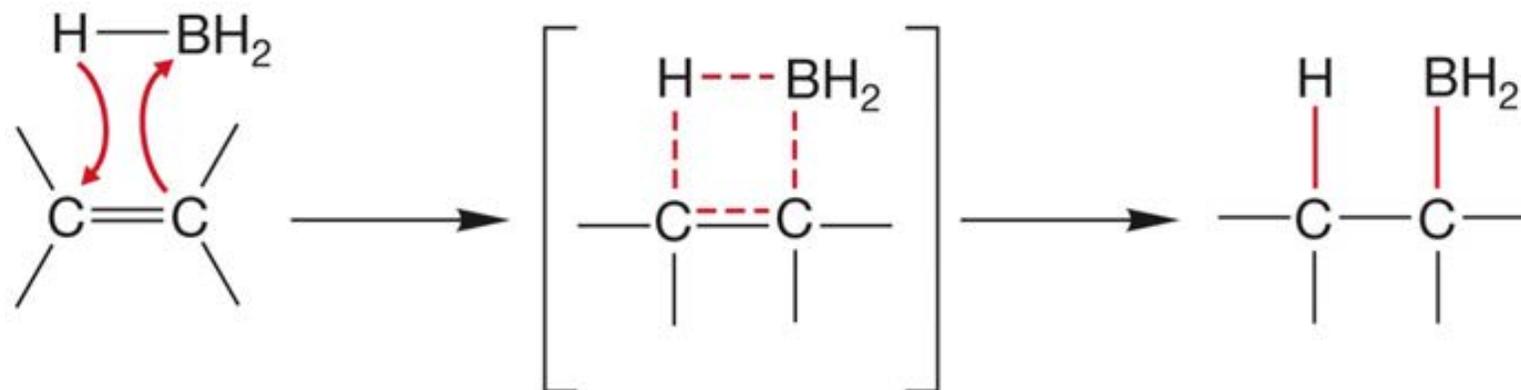




そこで、ヒドロホウ素化が有用

アルケンに対してBH₃が付加する反応

しかしその反応機構は今までの付加とは違う（ここが重要！）



破線で示した部分結合を含む
遷移状態

ヒドロホウ素化の特徴その1

中間体を経ずに、一段階で付加産物を与える

- なので、
- ・ カチオン中間体の安定性による位置選択性や
 - ・ カチオン種における転位反応は 起こりえない



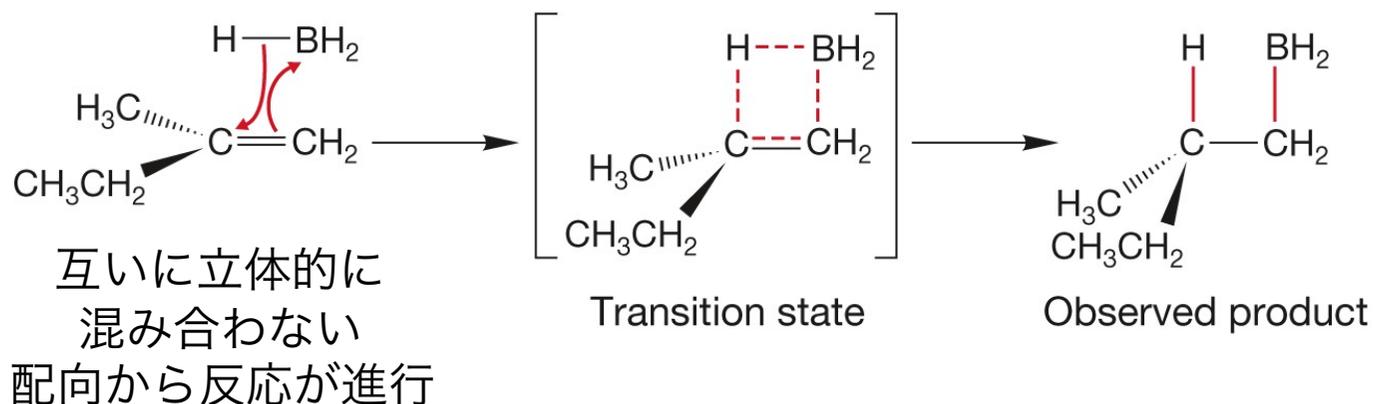
そこで、ヒドロホウ素化が有用

アルケンに対してBH₃が付加する反応

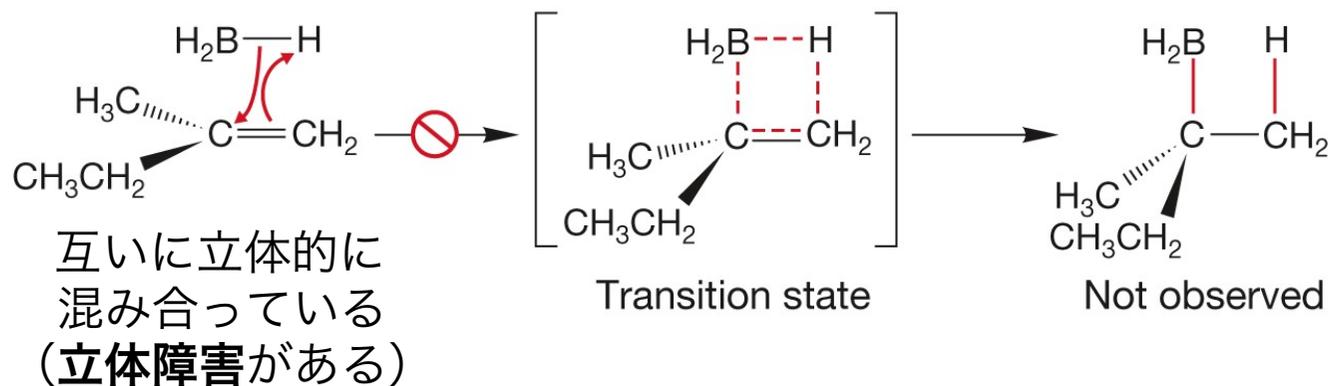
ヒドロホウ素化の特徴その2

立体障害が少ない方向で付加する（位置選択性）

こっちが起こる



こっちは
起こらない



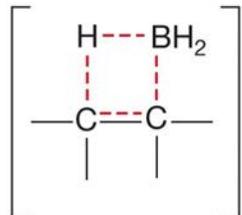


そこで、ヒドロホウ素化が有用

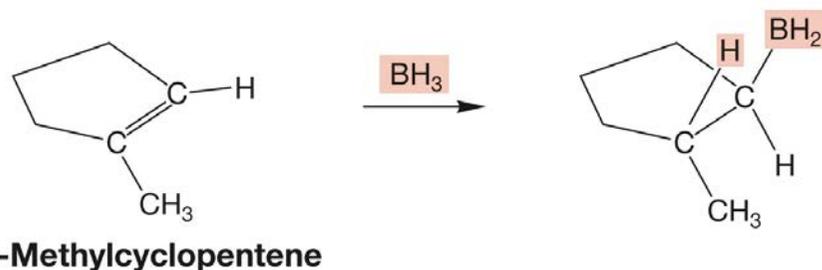
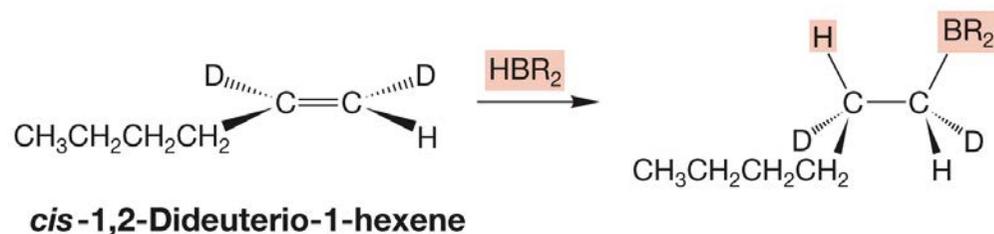
アルケンに対してBH₃が付加する反応

ヒドロホウ素化の特徴その3

シン付加で進行する (立体選択性)

この遷移状態  からイメージしやすいように、
BH₃は二重結合の同じ側から結合していく

シン付加が分かる 反応の実例



練習問題

今回の最初にやったアルケンへのハロゲン化水素の付加反応の
立体化学はどうか、反応機構を考慮して説明せよ

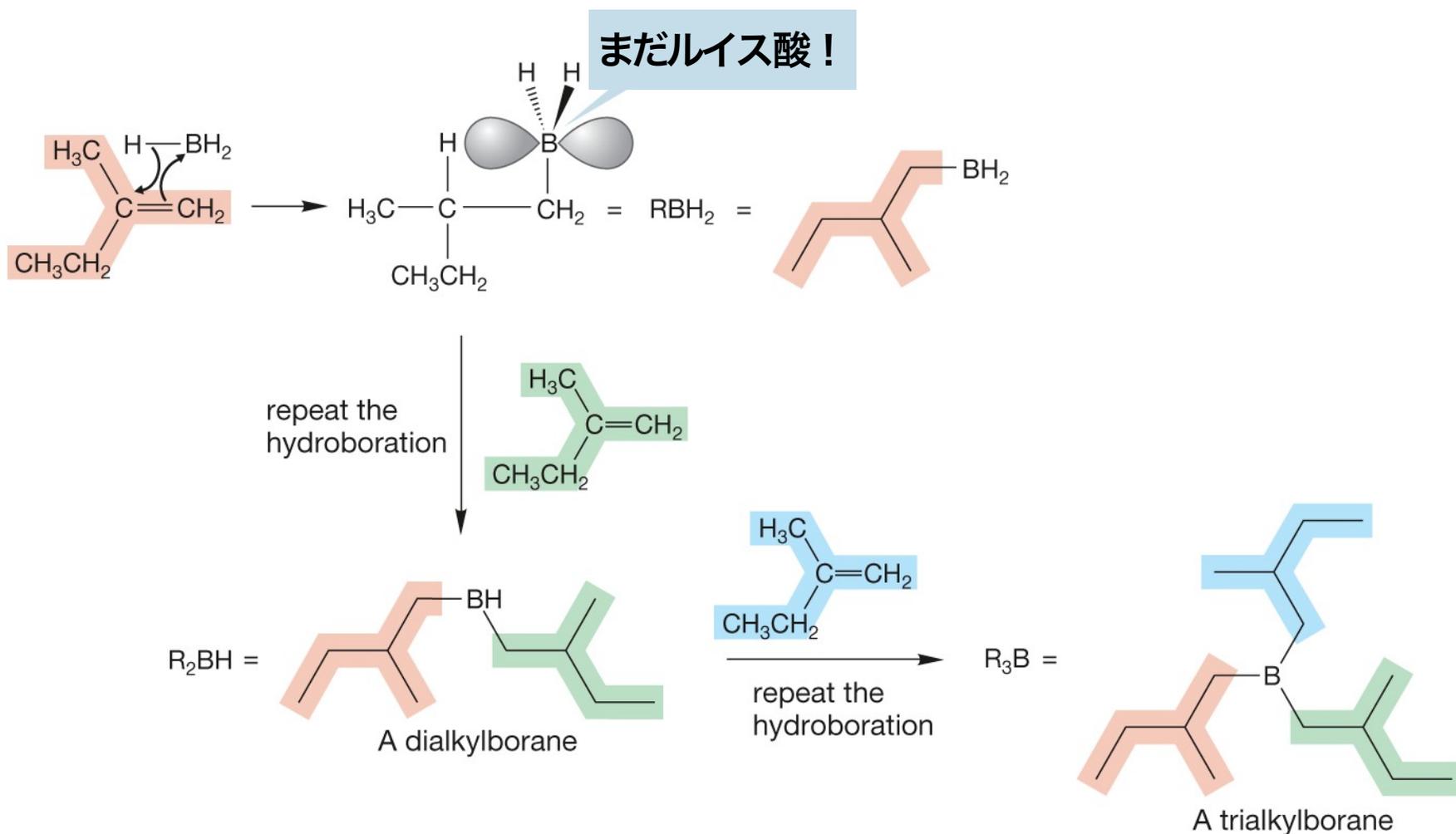
シン付加？アンチ付加？



そこで、ヒドロホウ素化が有用

アルケンに対してBH₃が付加する反応

ヒドロホウ素化は一回で終わる訳ではない

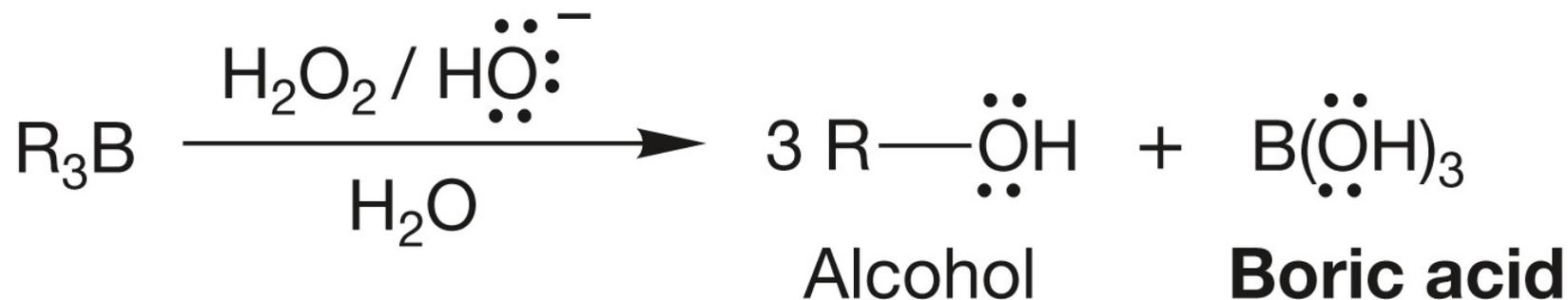




そこで、ヒドロホウ素化が有用 アルケンに対してBH₃が付加する反応

で、ヒドロホウ素化は合成上どう重要なのか？

生成物のアルキルボランは過酸化水素と反応させることで、
アルコールに変換できる

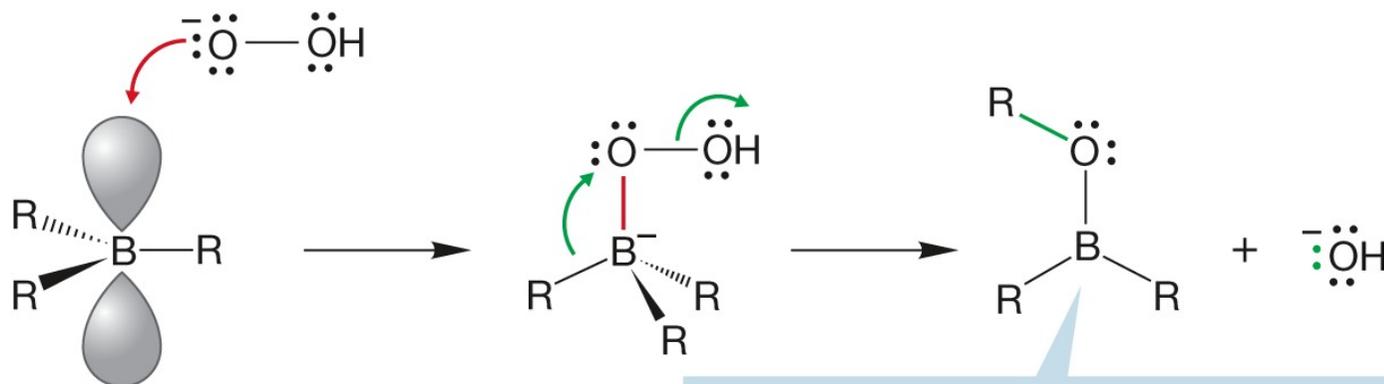


ヒドロホウ素化で作ったC-B結合は、

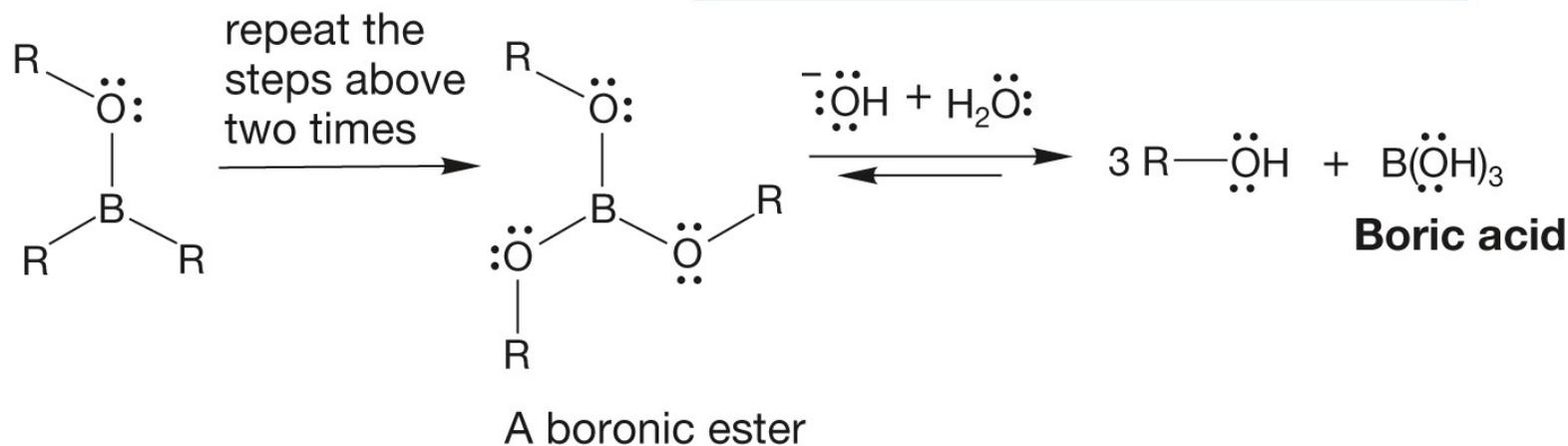
酸化することでC-OH結合に変換できる

★★★★★ 【発展】

アルキルボランからアルコール生成の反応機構



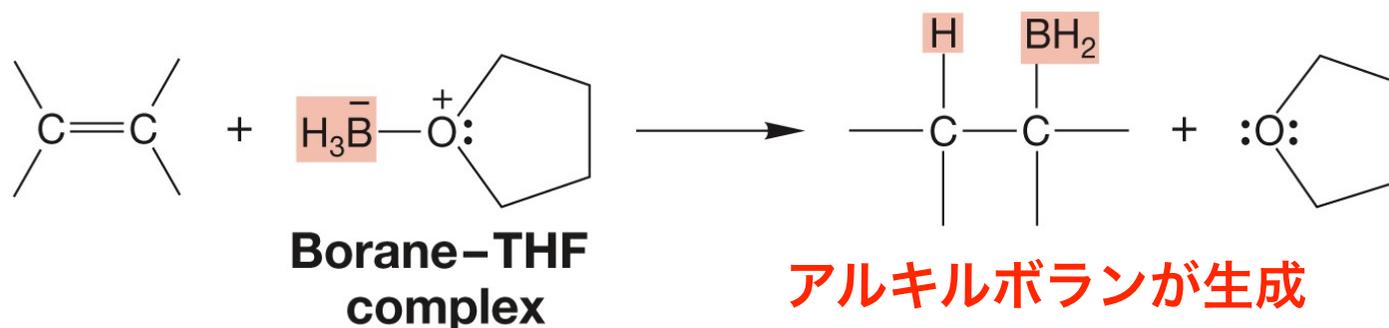
The initial product is another trigonal boron compound; notice that we have traded a B—R bond for a B—OR bond



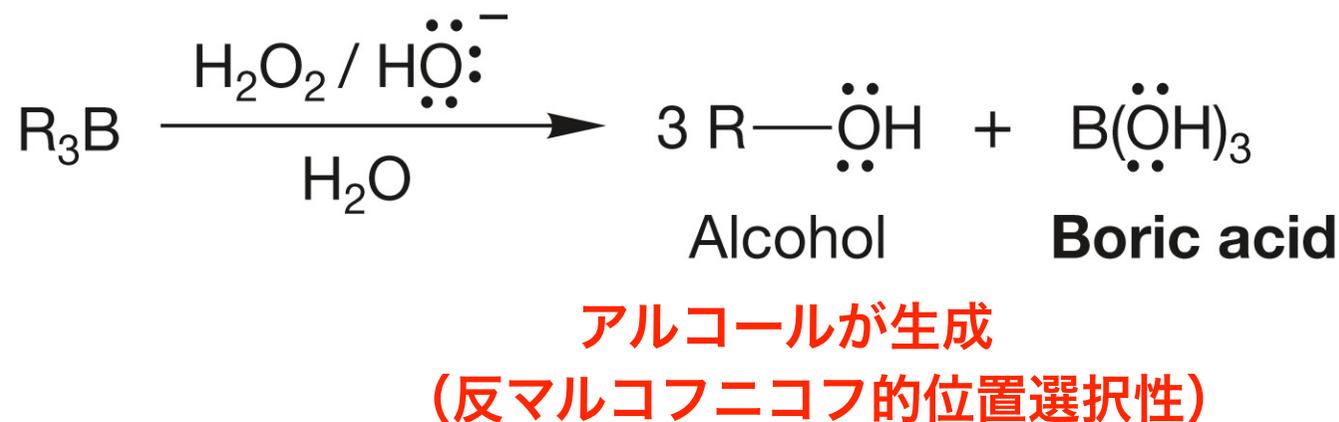
★★

ヒドロホウ素化 まとめ

アルケンにBH₃が付加する (H-BH₂がH-X試薬として付加)



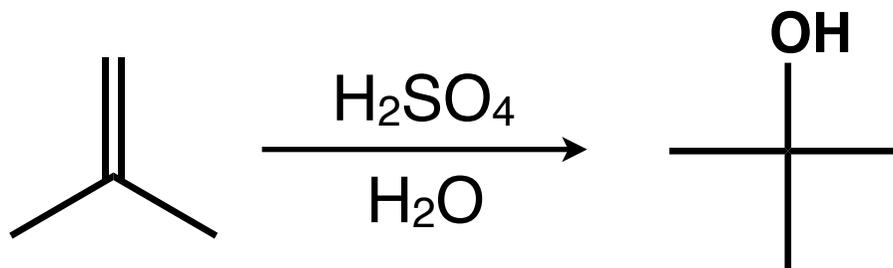
で、アルキルボランを過酸化水素で処理する



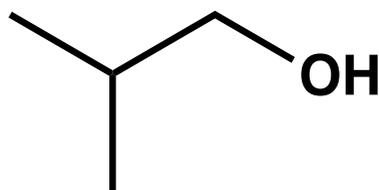
★★

アルケンからアルコールを合成するには？

アルケンに水を付加（水和）させれば良い

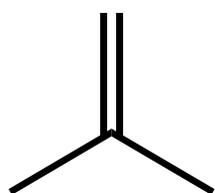


でもこの方法だと、

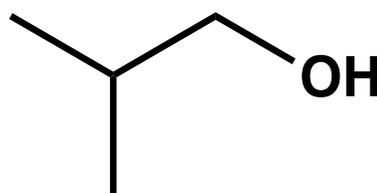


は合成できない。
(マルコフニコフ則)

練習問題



から



を合成する経路を示せ。

まとめ ヒドロホウ素化を使うと…

あたかも反マルコフニコフ生成物の様なアルコールを合成できる

**今回は、
主にHX試薬の
付加を題材にした。**

**次回は、
X₂試薬やXY試薬の
付加を扱っていく。**