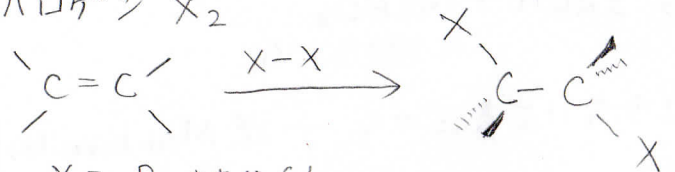


アルケンの反応 part 2

★求電子付加反応

○ ハロゲン X<sub>2</sub>

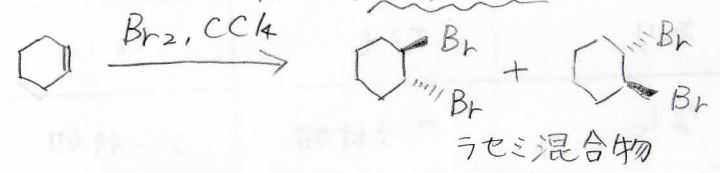


X = Br または Cl

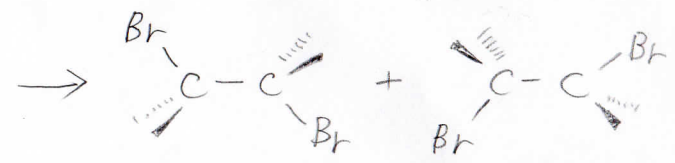
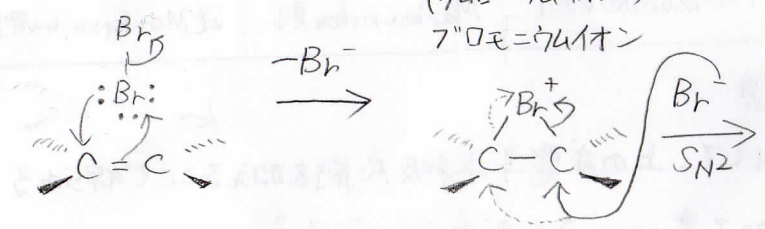
F: 反応が激しすぎて、付加に使えない

I: 熱力学的に不利

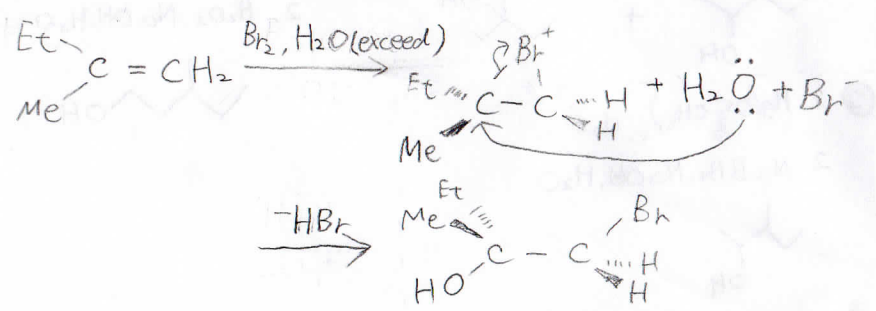
○ 反応は立体特異的、アンチ付加で進行する



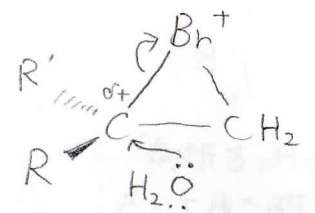
○ 反応機構



○ ハロニウムイオン + 他の求核剤



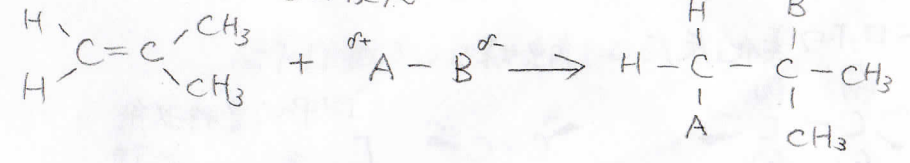
- ハロゲン化物イオン以外の求核剤が過剰量あった場合、その求核剤と1つのハロゲンがアンチ付加する。
- 置換が多い炭素に、ハロゲンでない方の置換基がついた生成物が選択的に得られる



安定なカルボカチオンに近い電子の分布  
多置換の炭素が正に分極

○ その他の求電子反応剤

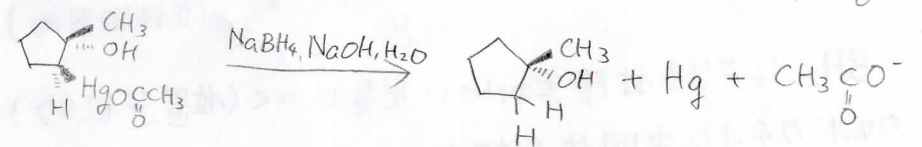
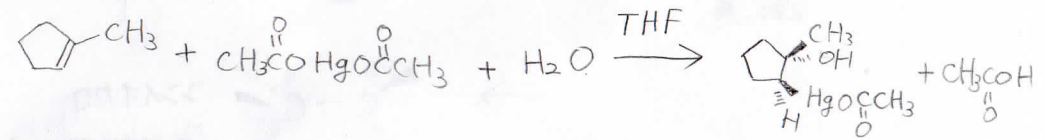
2-メチルプロパンとの反応



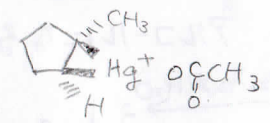
(X: CH<sub>3</sub>COO など)

Br-Cl, Br-CN, I-Cl, RS-Cl, X Hg-X + H<sub>2</sub>O

○ オキツ水銀化 - 脱水銀化



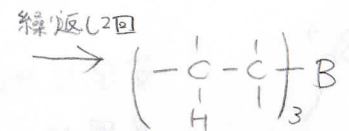
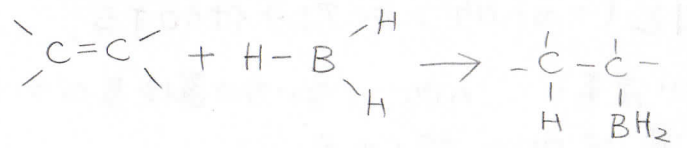
○ マーキュリニウムイオンを経由する



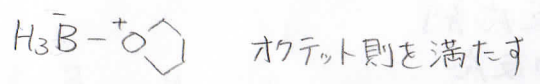
Markovnikov 則

- H<sub>2</sub>O はアンチ付加、-OH は置換の多い炭素に選択的につく。カルボカチオン中間体を経由しないため、転位も起こらない
- 水銀反応剤は高価かつ有害であるため、扱いは難しい。

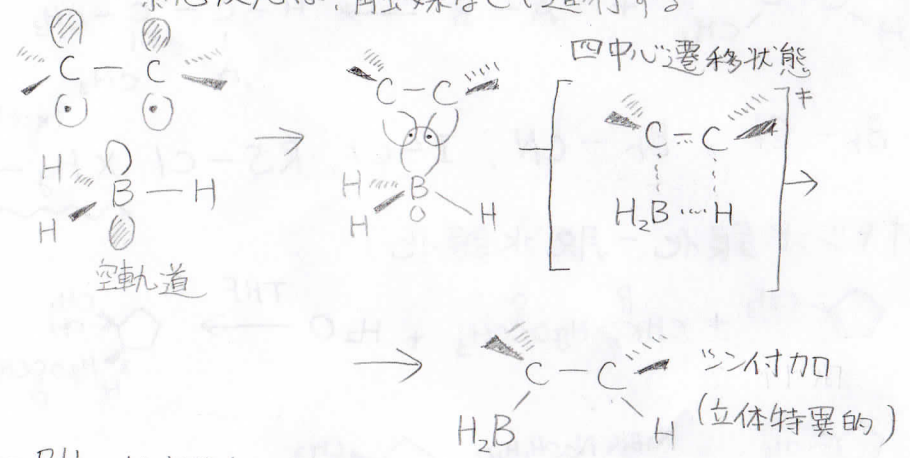
○ ヒドロホウ素化-酸化



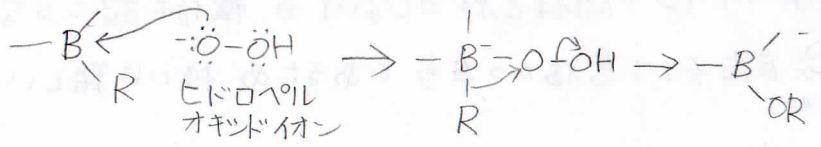
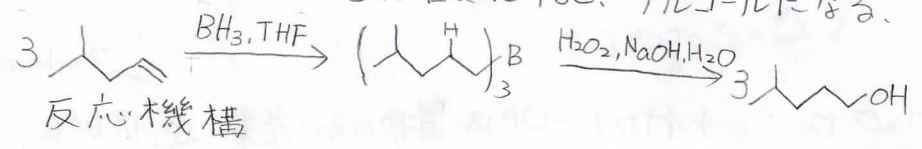
・ ボラン  $\text{BH}_3$  はそれ自体で二量体  $\text{B}_2\text{H}_6$  を形成、  
 THFなどのエーテル溶液の形で市販されている



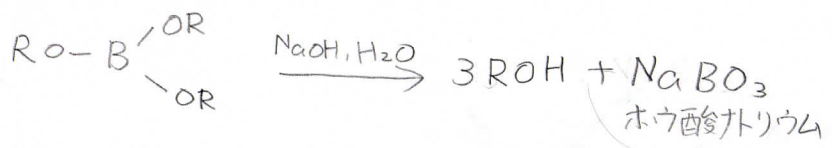
・ ヒドロホウ素化反応は、触媒なしで進行する



- ・  $-\text{BH}_2$  はより立体障害の小さい炭素につく (位置選択的)
- ・ カルボカチオン中間体を経由しないため、転位も起こらない。
- ・ アルキルボラン  $\text{BR}_3$  は酸化すると、アルコールになる。



くり返し



・  $-\text{OH}$  は、置換がより少ない炭素につく — 逆 Markovnikov 則

☆ 3種の求電子水和反応まとめ

反応剤	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (低温)	1. $\text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{NaBH}_4, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$	1. $\text{BH}_3, \text{THF}$ 2. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$
転位の可能性 (カルボカチオン生成)	あり	なし	なし
立体特異性	なし	アンチ付加	シン付加
位置選択性	Markovnikov 則	Markovnikov 則	逆 Markovnikov 則

☆ 練習問題

CC(C)=CC に対して、上の求電子水和反応剤を加えることで得られる生成物をすべて書くと、それぞれどうなる？

答え

