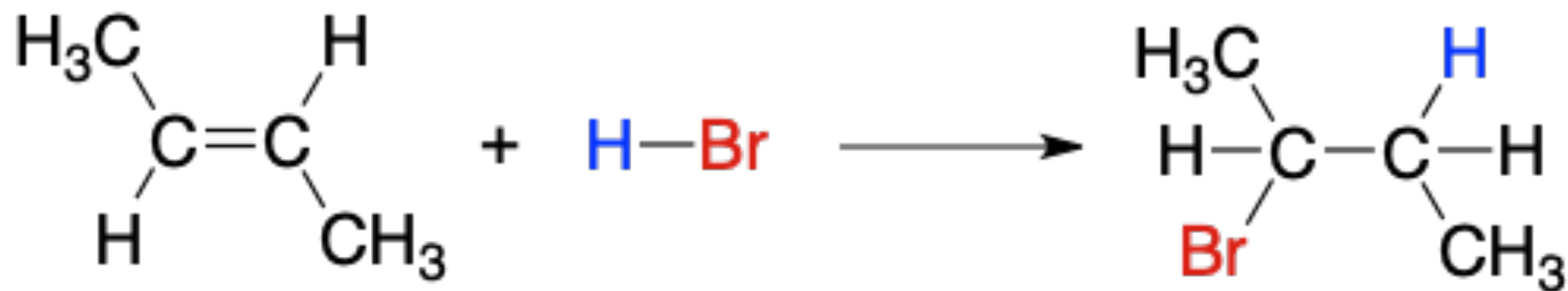
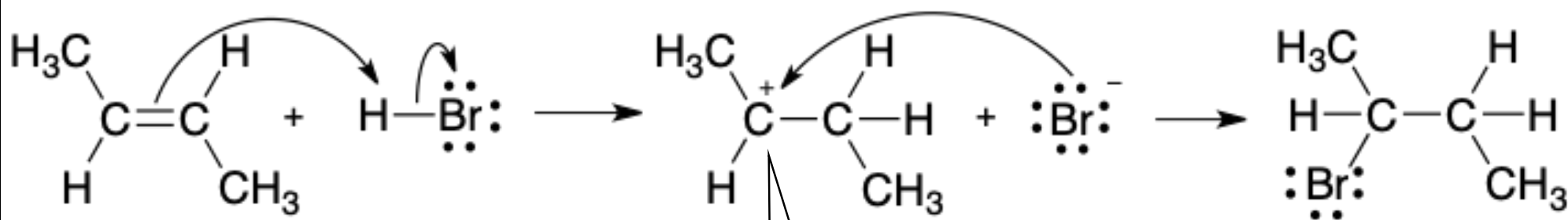


カルボカチオンの安定性

アルケンと HBr の反応（前回の復習）

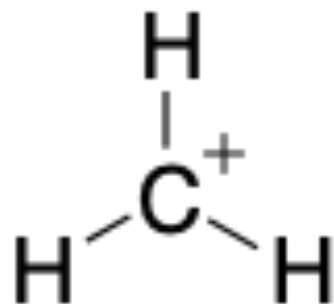


【反応機構】

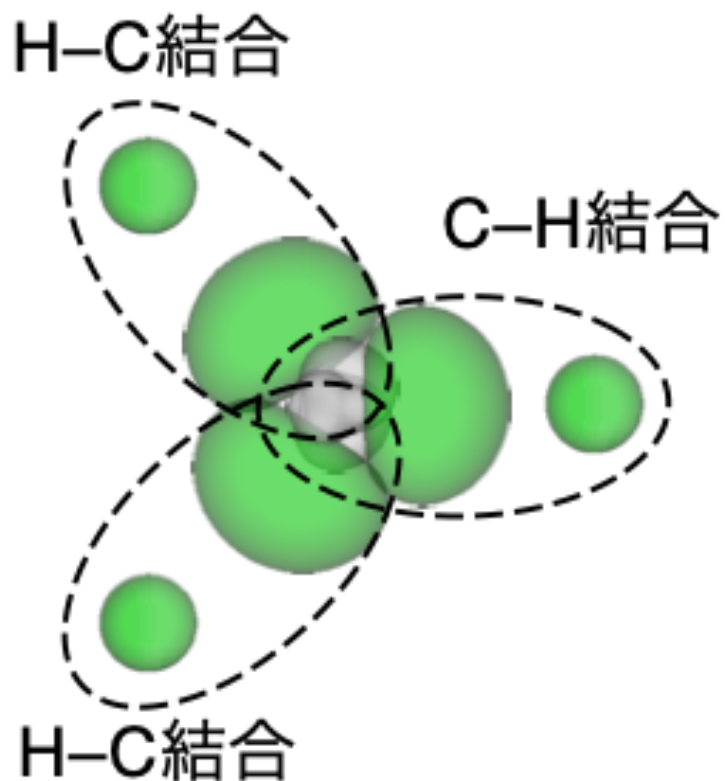


カルボカチオン
中間体

カルボカチオンの構造と電子配置（前回の復習）

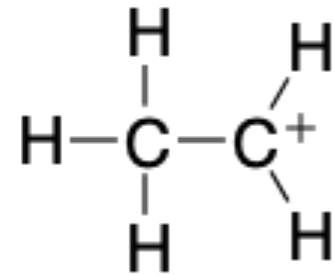


メチルカチオン
methyl cation



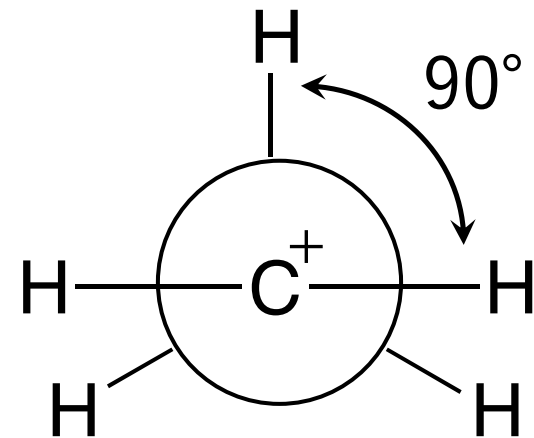
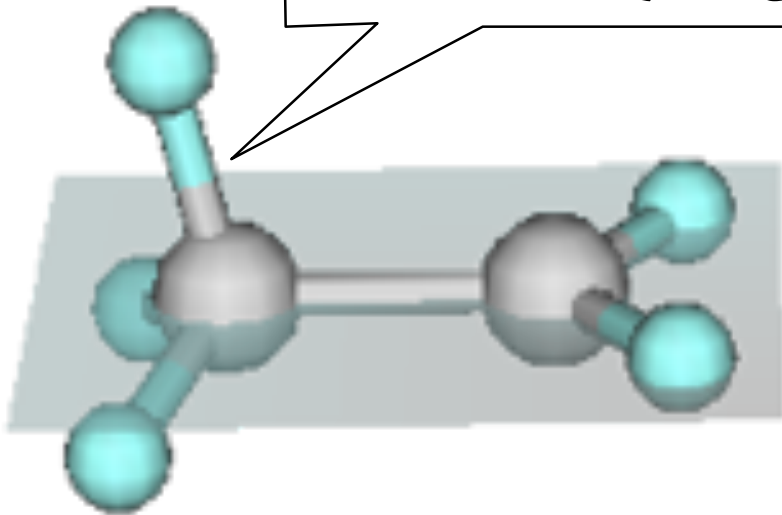
空の p 軌道
(CH₃ 平面に垂直)

カルボカチオンの安定性



エチルカチオン
ethyl cation

カルボカチオン平面に対して
「立っている」C-H結合

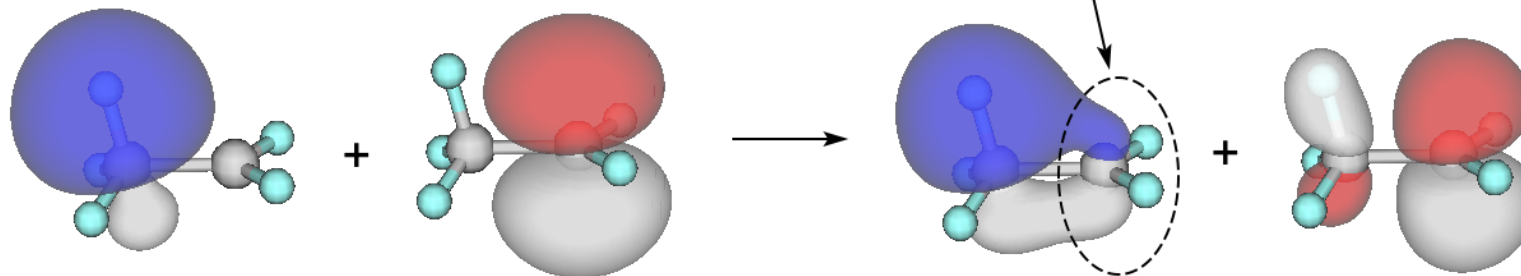


超共役によるカルボカチオンの安定化

C-H 結合性軌道

空のp軌道

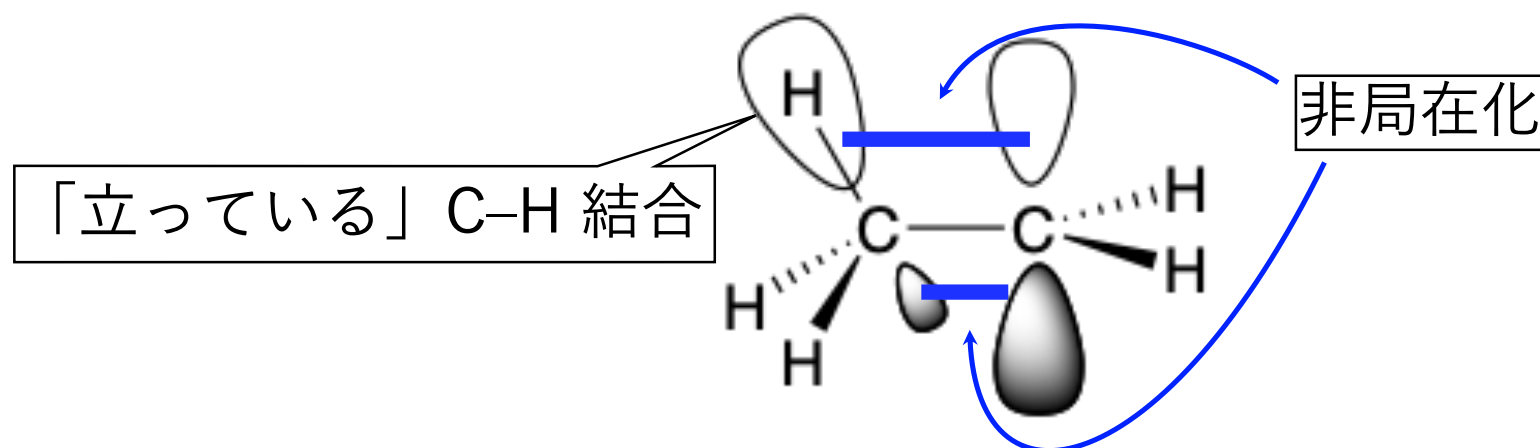
電子の非局在化 (= エネルギー下がる)



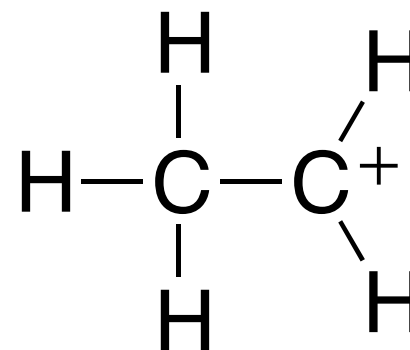
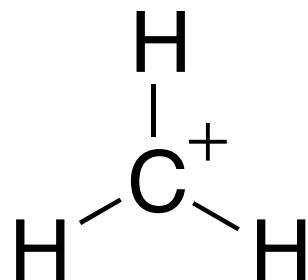
超共役

= σ 結合の電子が関与する非局在化

※ 透視図を使って書いてみると…



メチルカチオンとエチルカチオン



超共役の効果

なし

あり

エネルギー

高い

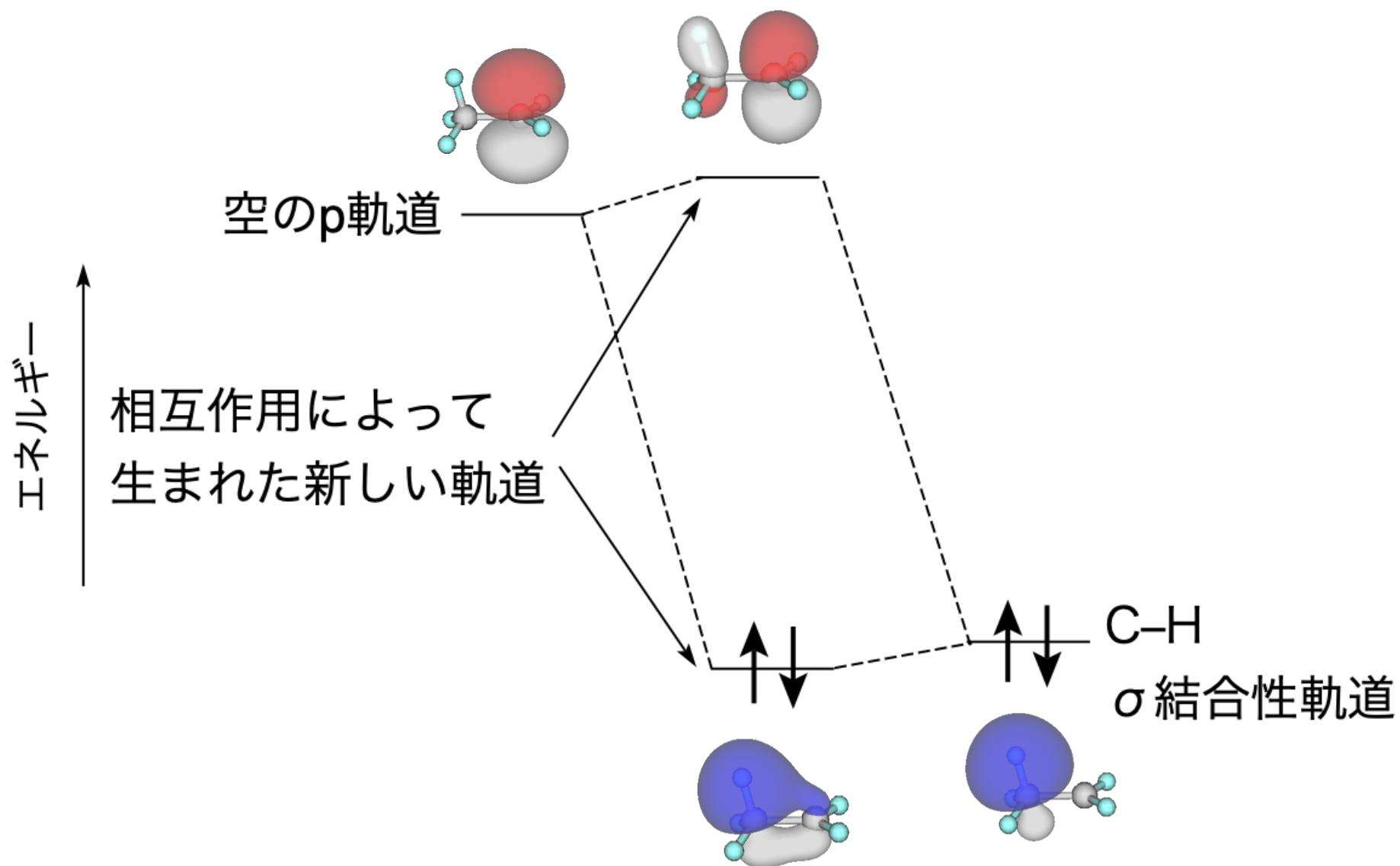
低い

安定性

低い

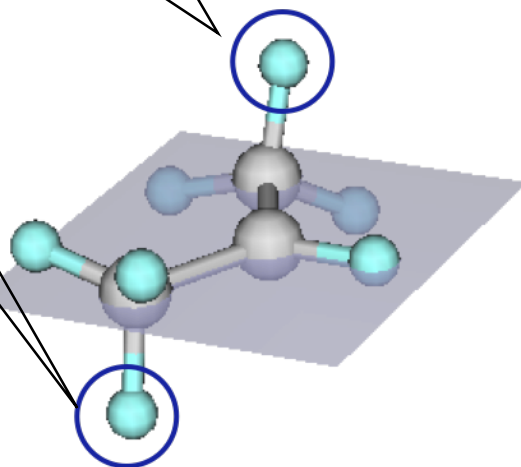
高い

軌道相互作用を用いた超共役の解釈



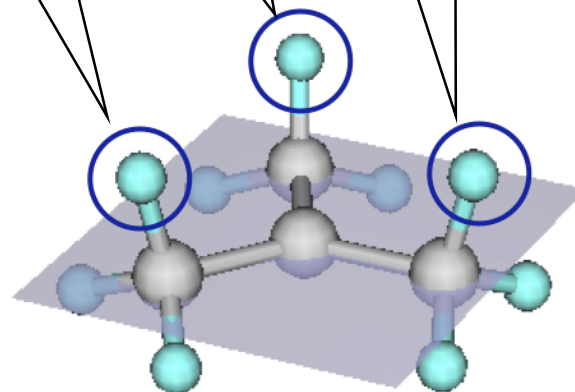
一級・二級・三級カルボカチオンの安定性

カルボカチオン平面に対して
「立っている」C-H 結合



イソプロピルカチオン (二級)

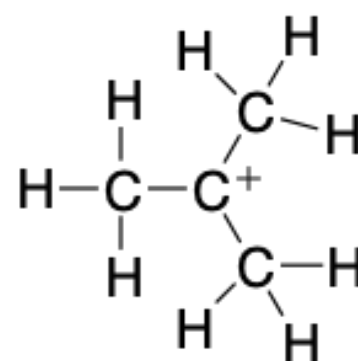
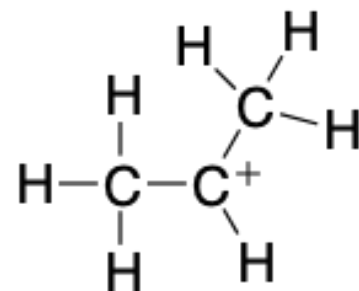
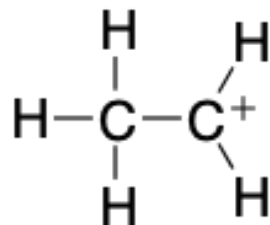
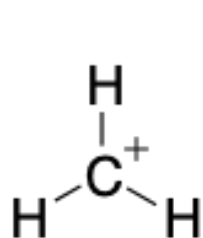
カルボカチオン平面に対して
「立っている」C-H 結合



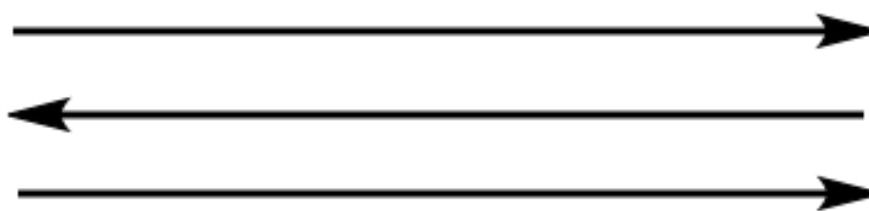
t-ブチルカチオン (三級)

カルボカチオンの C^+ に結合している
アルキル基の数が多いほど
超共役の効果は大きい

一級・二級・三級カルボカチオンの安定性



超共役の効果	なし
エネルギー	高い
安定性	低い



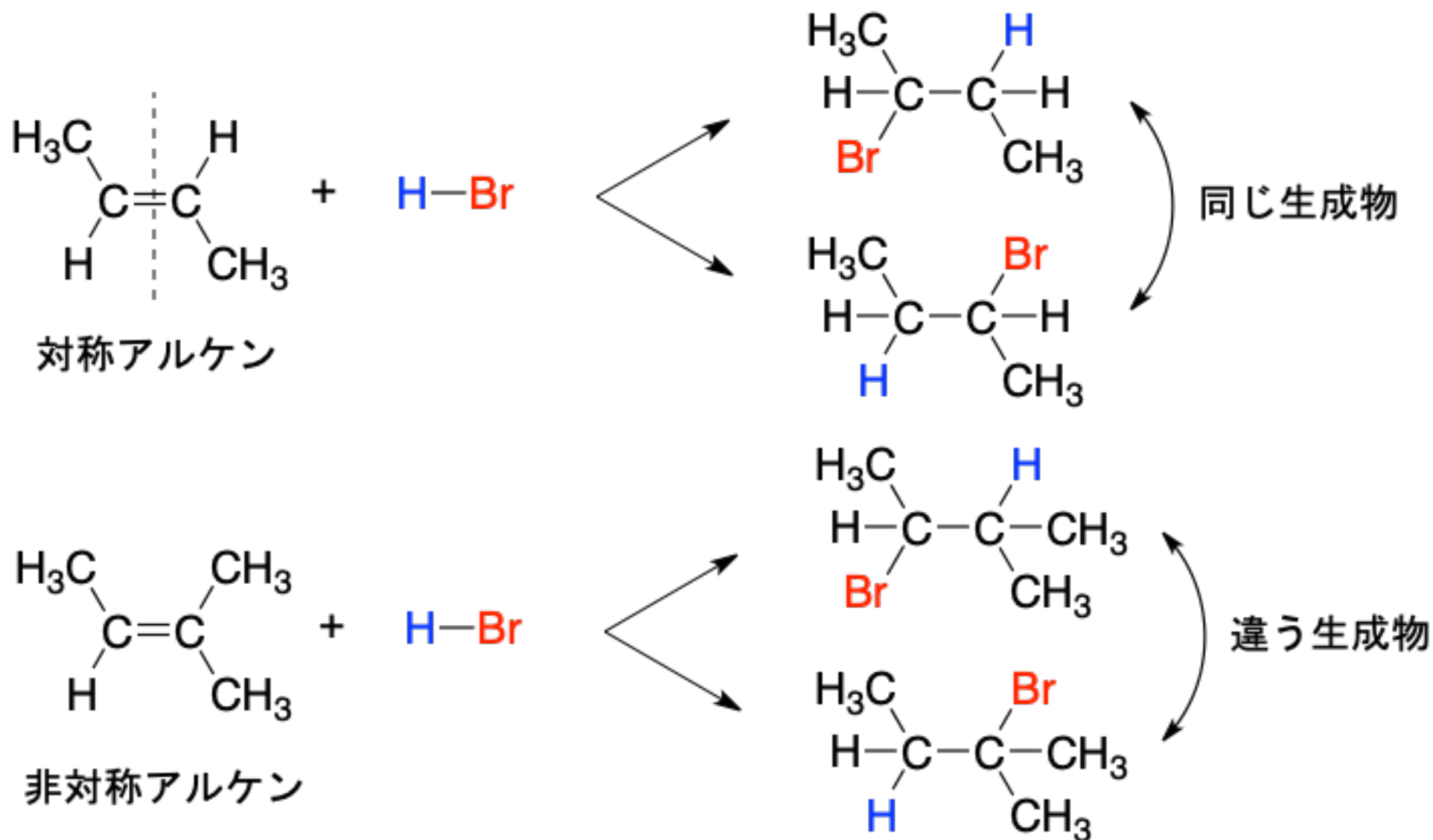
大きい
低い
高い

カルボカチオンの「級数」が大きいほど安定である、と言わないこと
「級数」「級の数」という言葉は正式な用語ではない

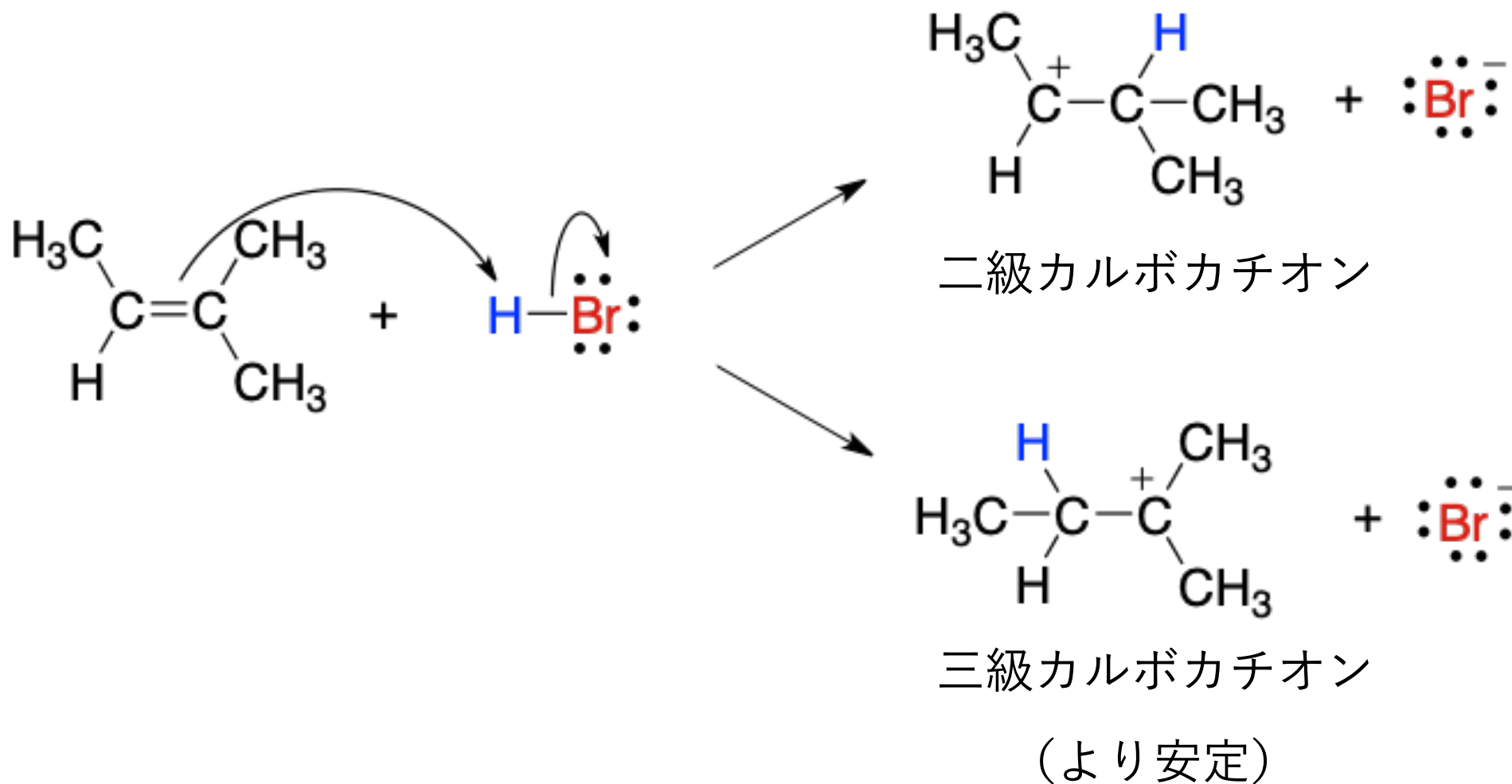
【練習問題】 ブチルカチオン、イソブチルカチオン、*s*-ブチルカチオン、*t*-ブチルカチオンの構造を書き、安定なものから順に番号をつけなさい。

非対称アルケンへの HBr の付加：
位置選択性

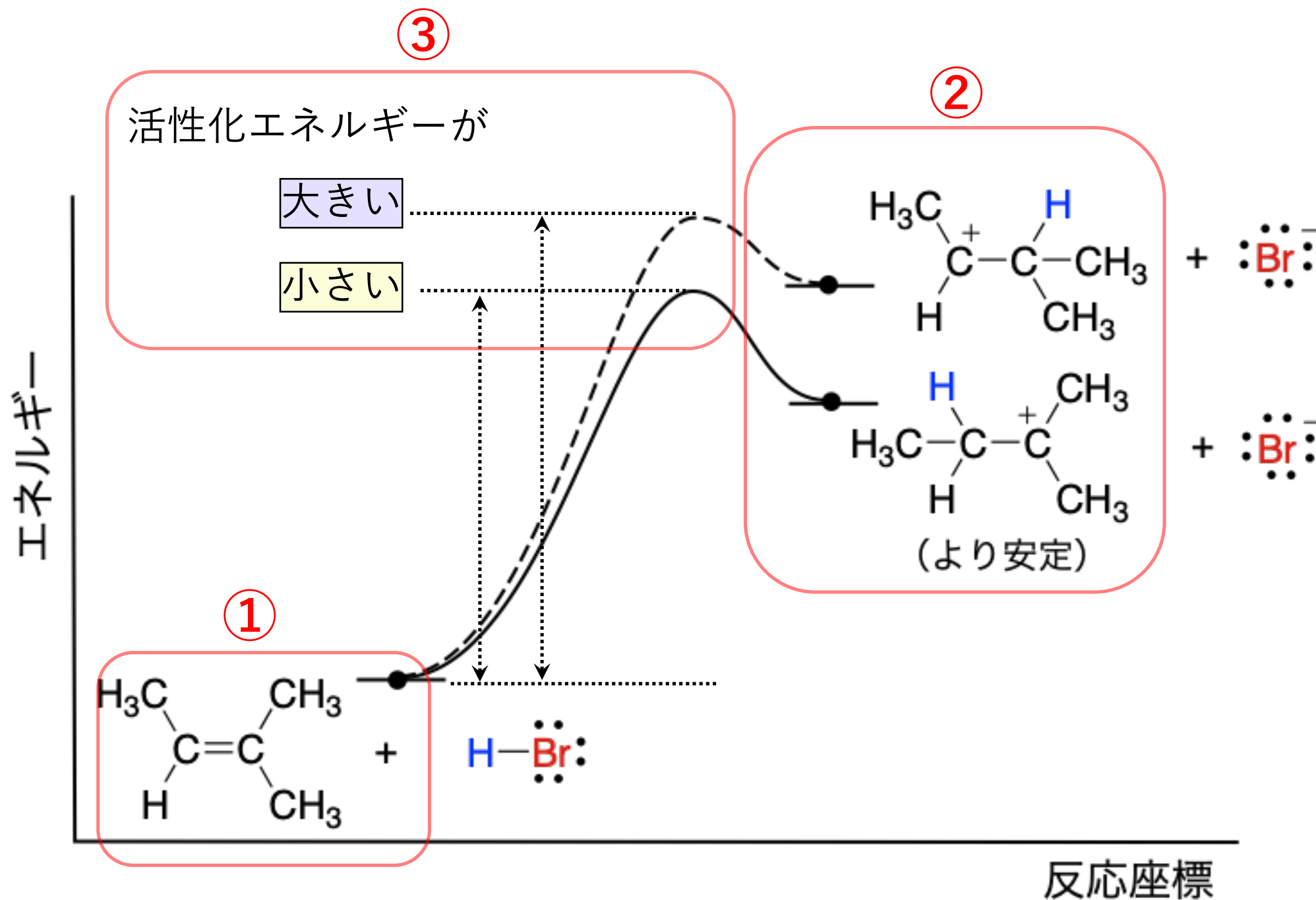
非対称アルケンに対する HBr の付加



二種類の間体カルボカチオン

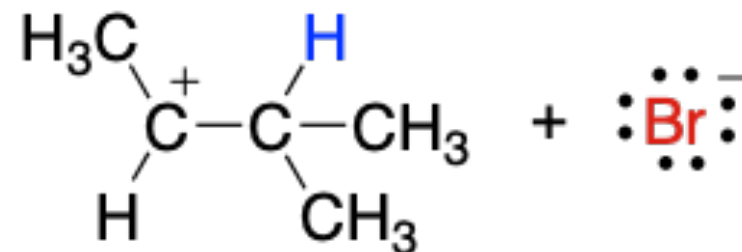


反応のエネルギー図

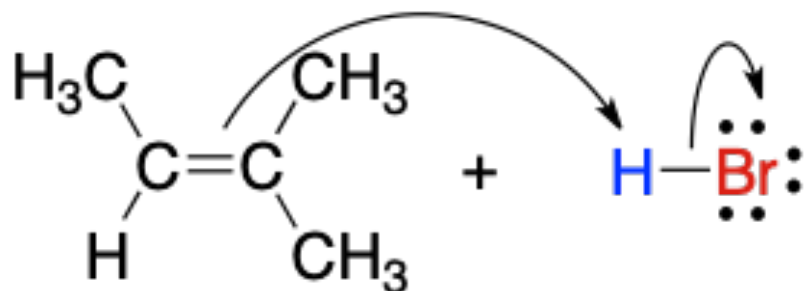


どっちの反応が優先？（活性化エネルギーで考える）

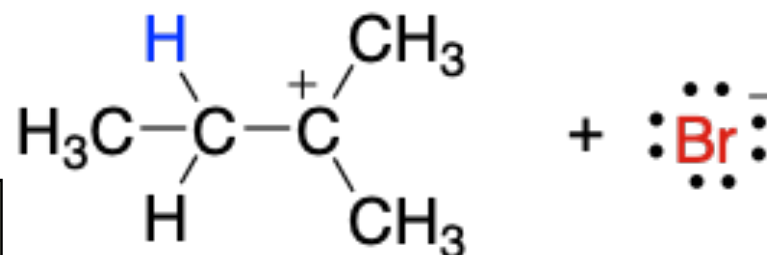
活性化エネルギー大きい
= 遅い



二級カルボカチオン



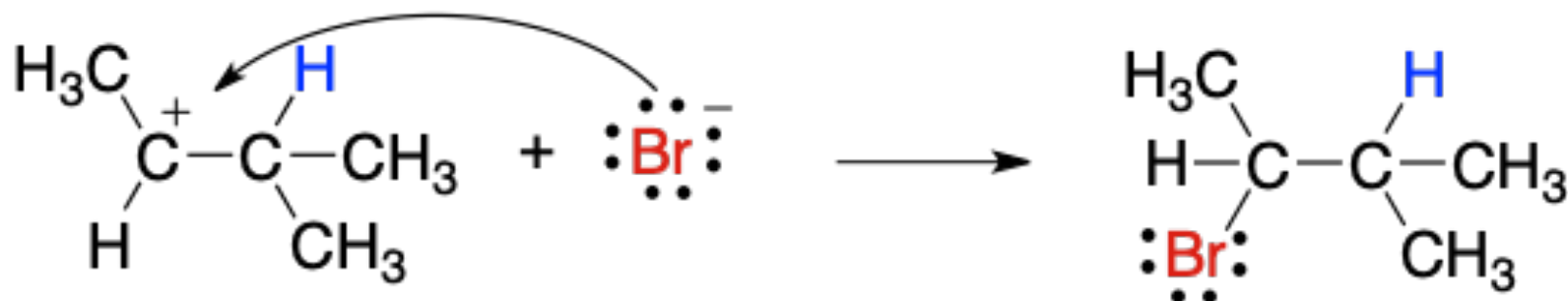
活性化エネルギー小さい
= 速い



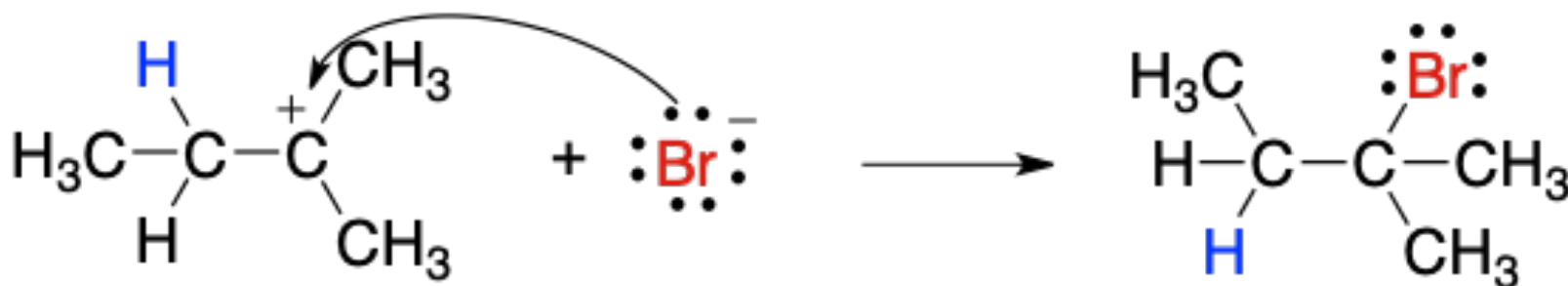
三級カルボカチオン

（より安定）

第二段階（カルボカチオンとBr⁻の反応）



二級カルボカチオン

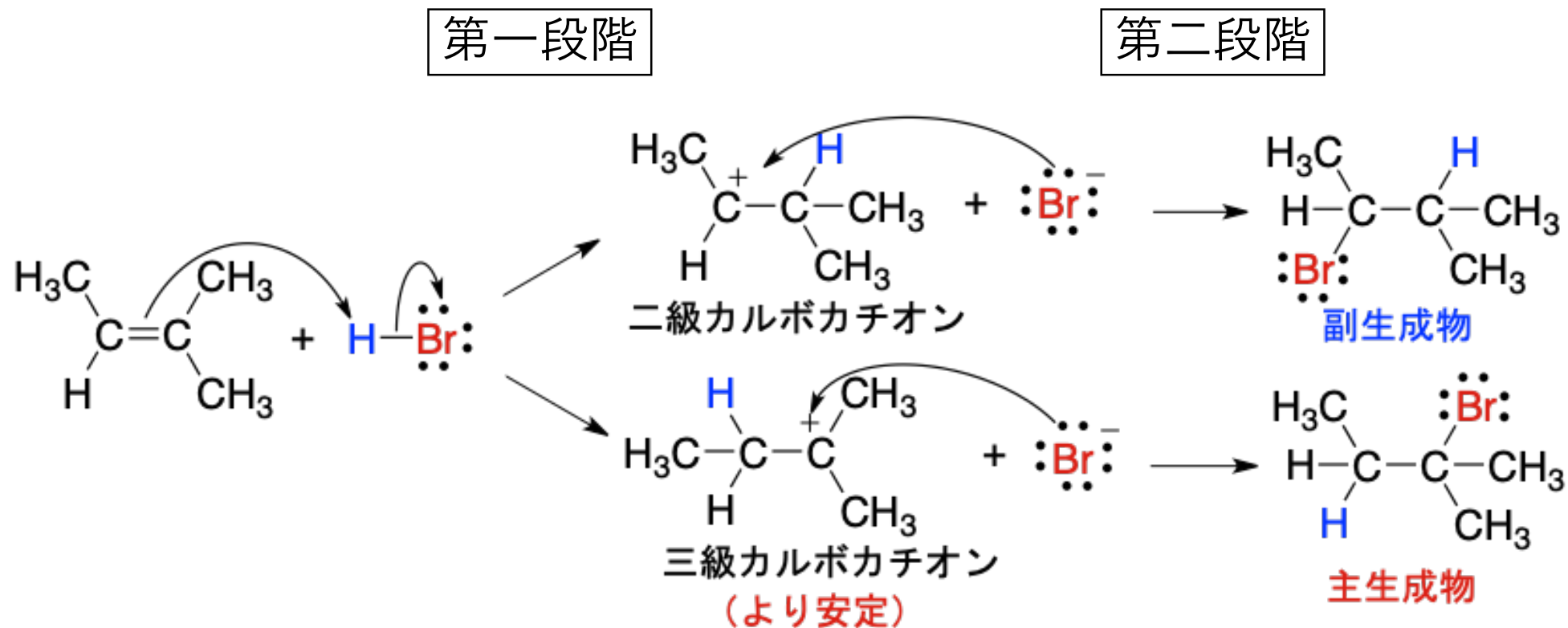


三級カルボカチオン

※ 第二段階は活性化エネルギーが小さい＝あまり速度差はない
(カルボカチオンのエネルギーが十分に高いため)

→ 最終生成物の比率は、カルボカチオン中間体の生成比で決まる

非対称アルケンと HBr の反応：まとめ



二種類の構造異性体のうち、一方が優先的に生成する

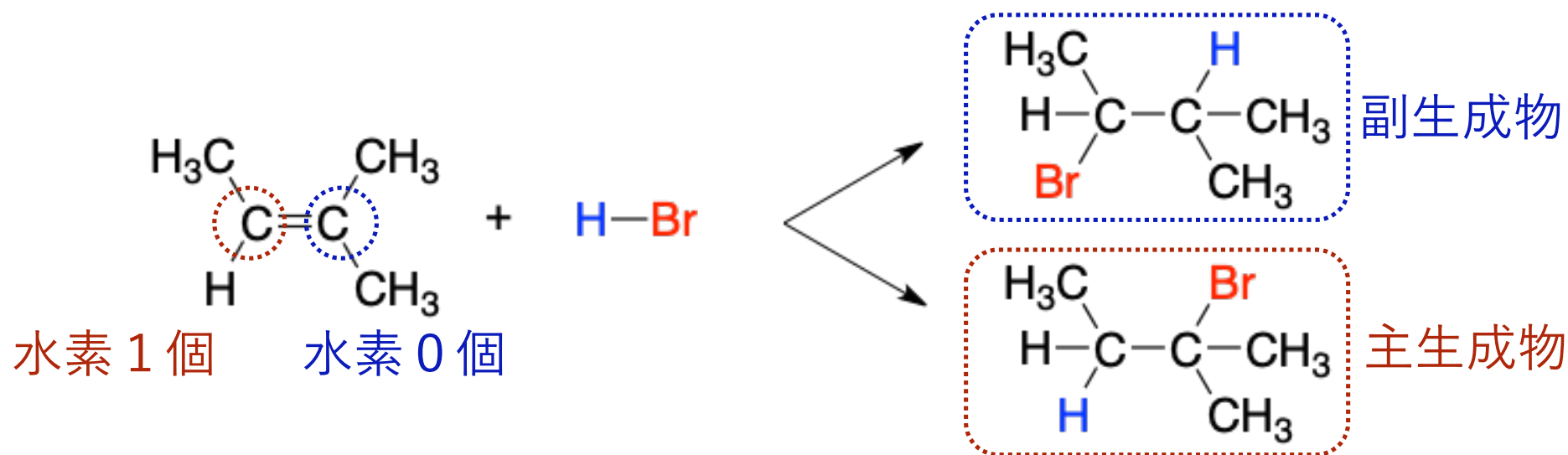
→ 位置選択的な反応

マルコフニコフ則

非対称アルケンへの求電子付加

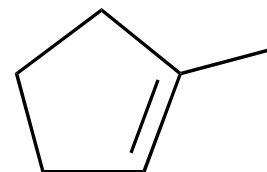
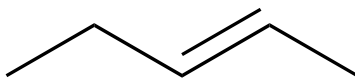
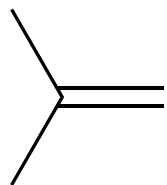
アルケンの置換基が飽和のアルキル基または水素のみの場合：

「求電子剤はより多くの水素が結合している炭素に結合する」（マルコフニコフ則）



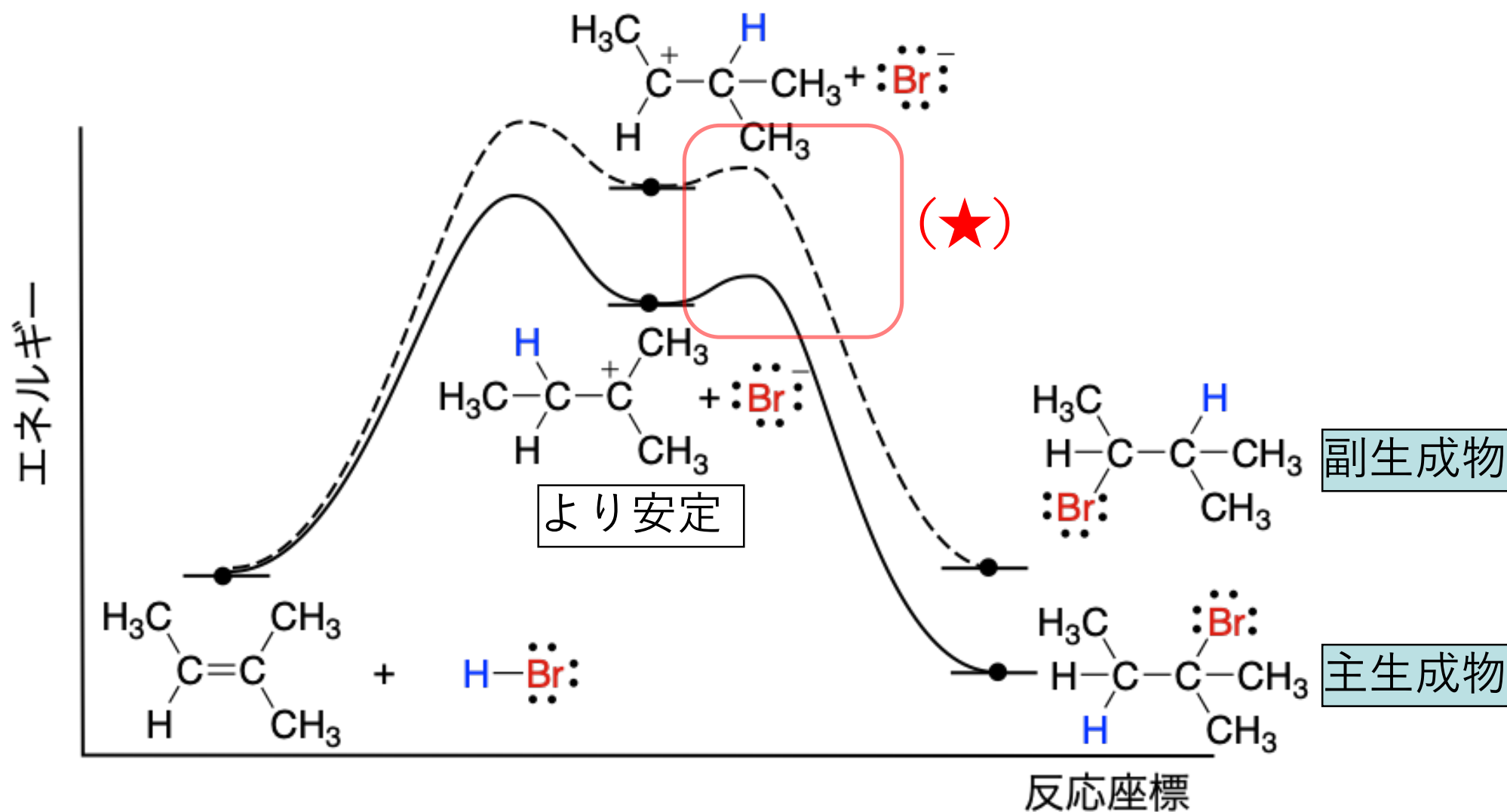
(1870 年提唱：現在では歴史的な意味しか持たない経験則)

【練習問題】 以下のアルケンに HBr を付加させた時の生成物を書きなさい。2 種類の生成物があって、一方が主生成物になるときは、主生成物をマルで囲みなさい。

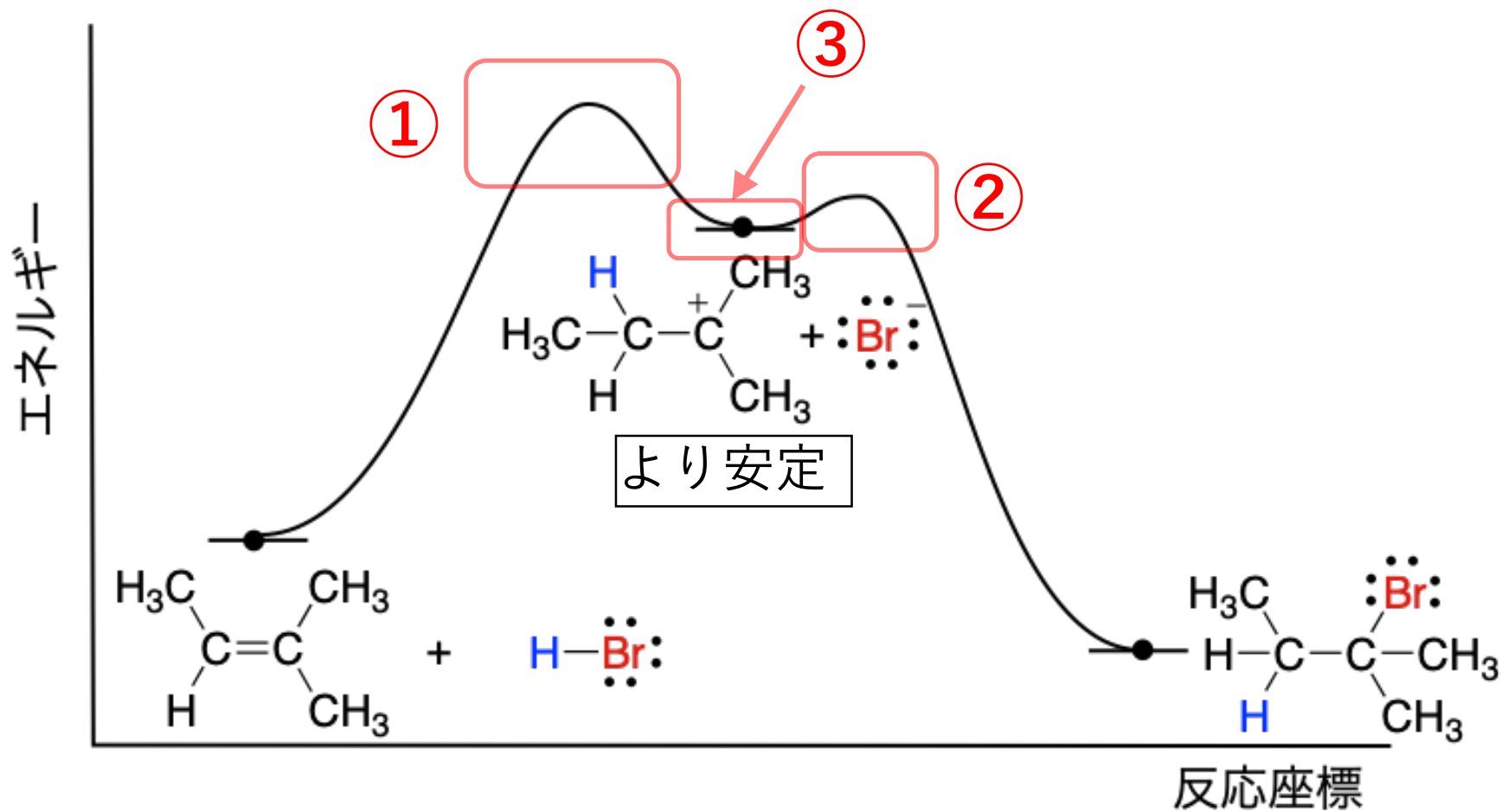


非対称アルケンへの HBr の付加：
反応のエネルギー図

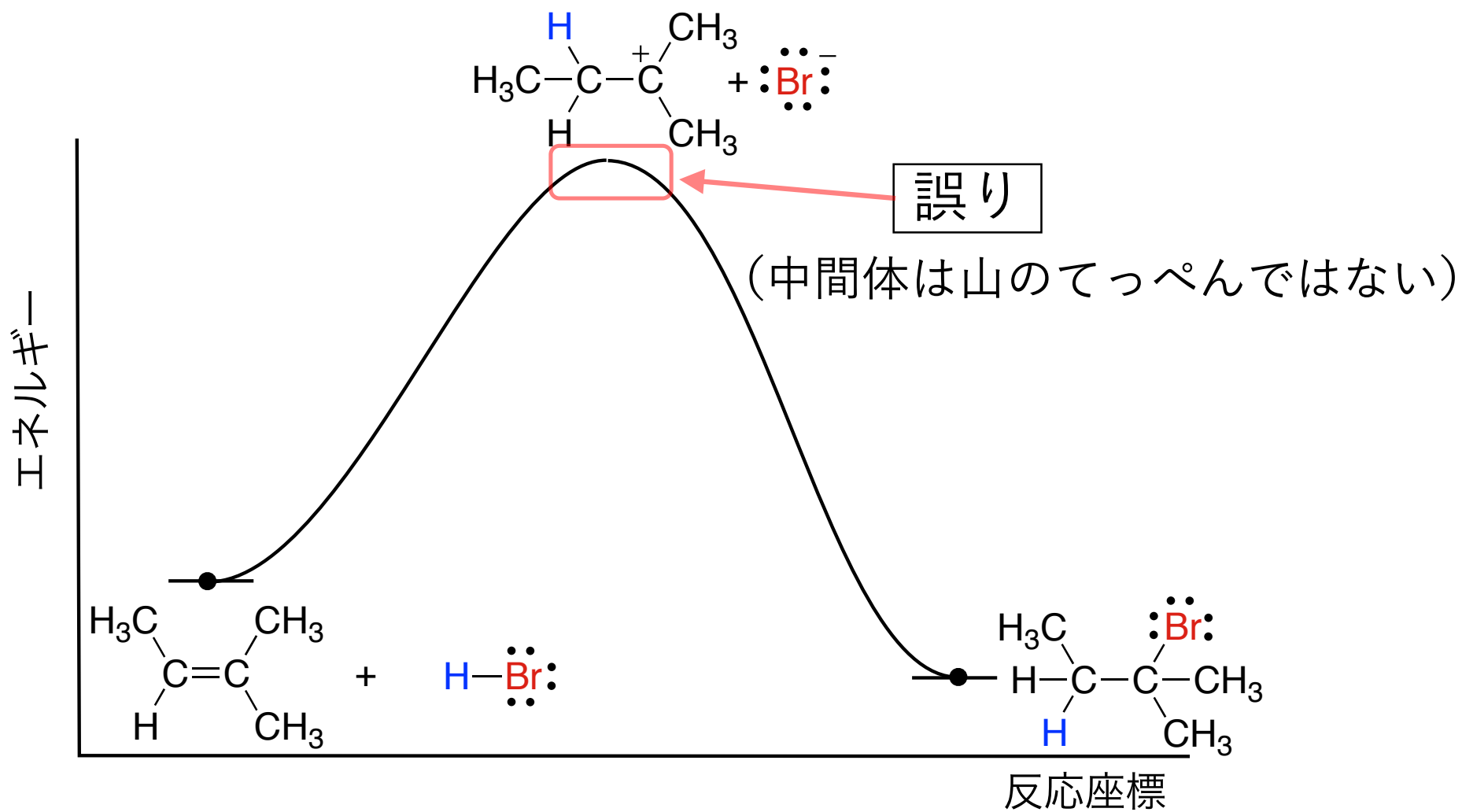
非対称アルケンへの HBr の付加：反応のエネルギー図



二段階反応のエネルギー図：書き方



二段階反応のエネルギー図 (悪い例)

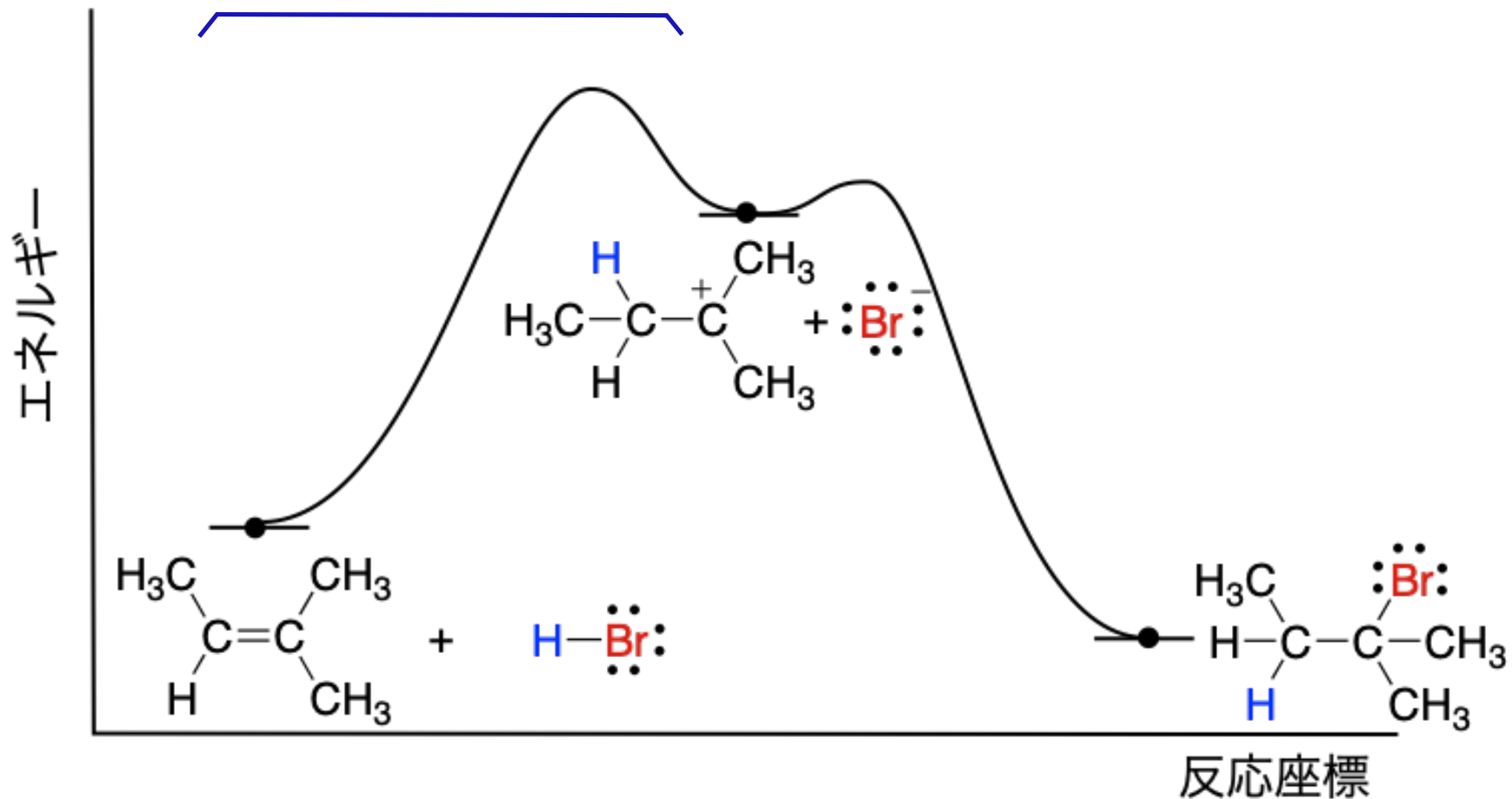


二段階反応のエネルギー図：律速段階

律速段階

rate determining step (rds)

= 最も速度の遅い段階
(全体の反応速度を決める)

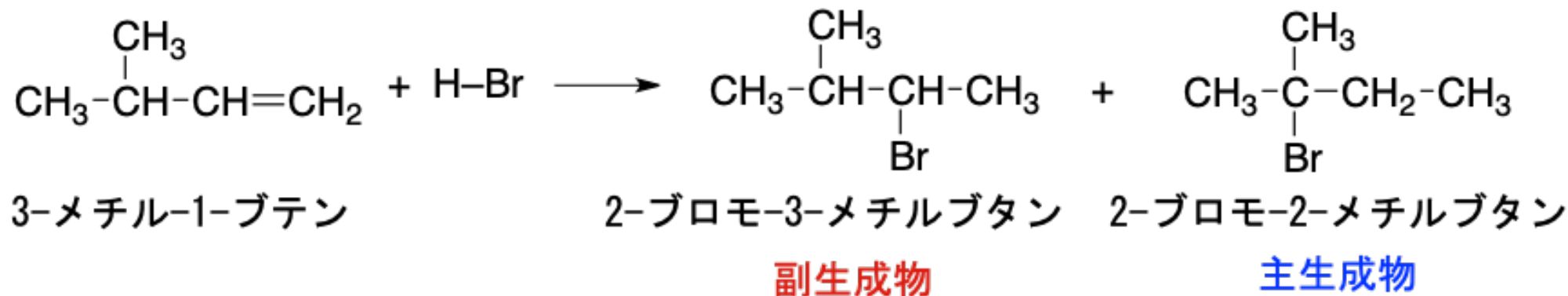


カルボカチオン転位

アルケンへの HBr の付加：意外な生成物

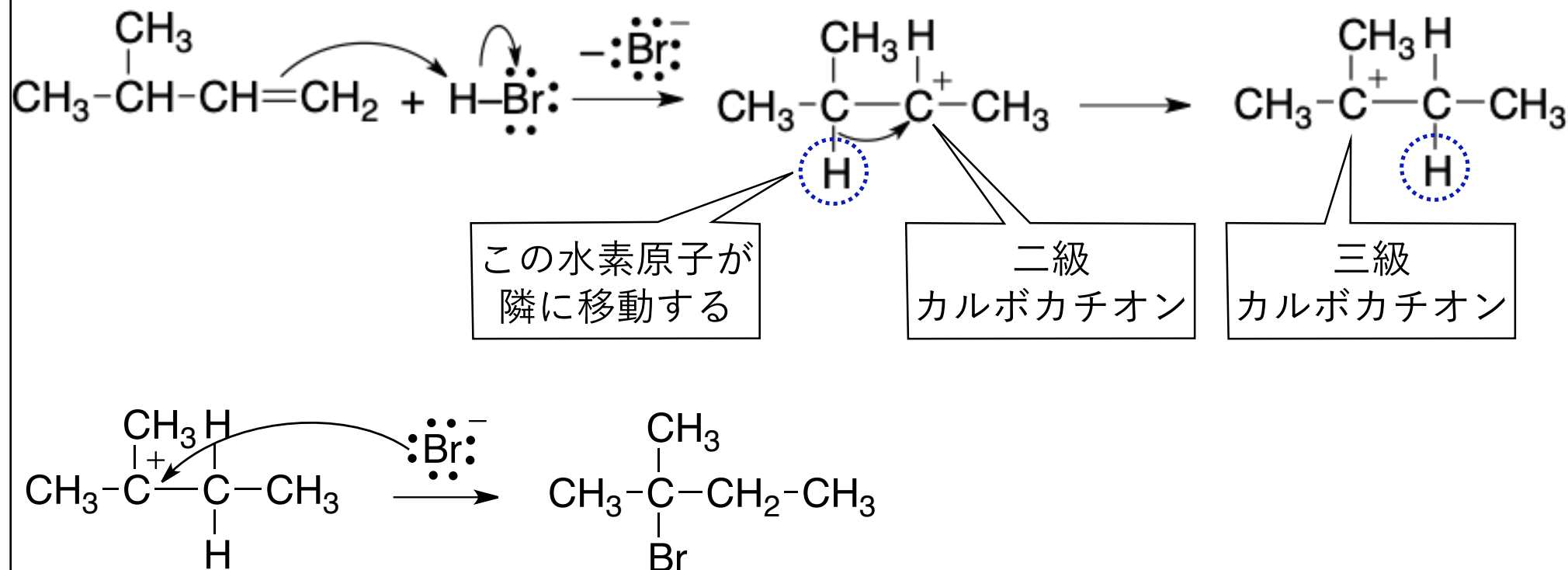
今までの説明で
予想される主生成物

予想しなかった
生成物??



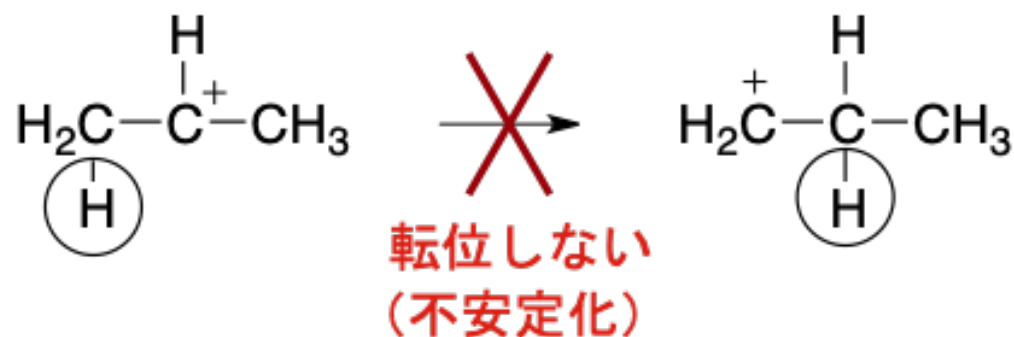
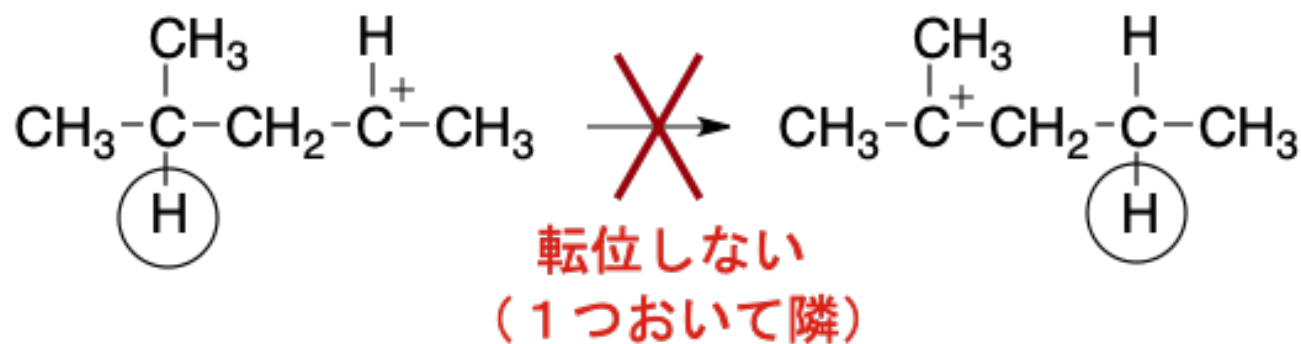
カルボカチオン転位

【反応機構】

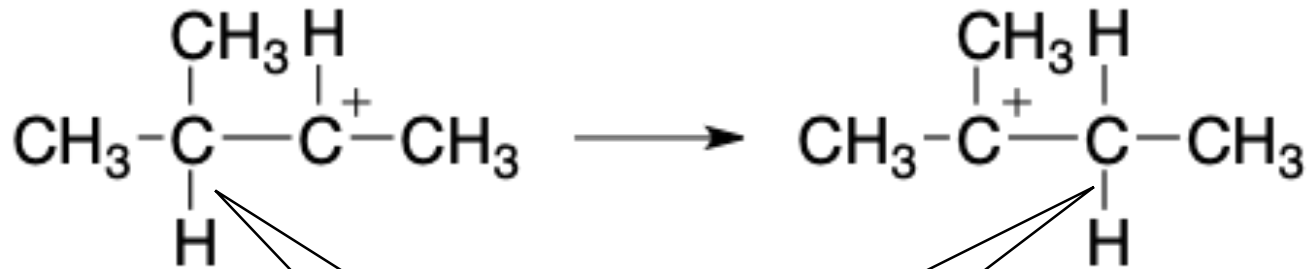


カルボカチオンの隣の炭素から置換基が移動してより安定なカルボカチオンに変化する = カルボカチオン転位

カルボカチオン転位は「隣の炭素」限定！



カルボカチオン転位：巻き矢印による表示

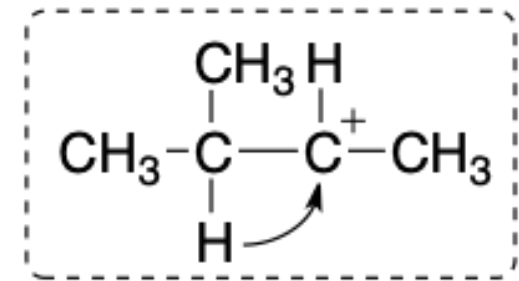


この結合電子が
移動する

この結合が
新しくできる



「C-H結合」から「C⁺」に向ける



誤り（Hから出さない）

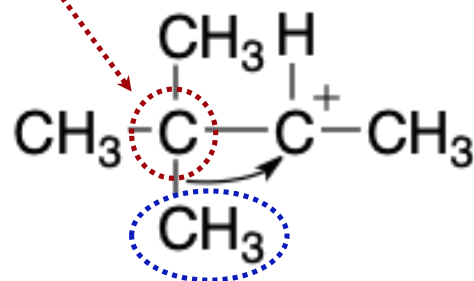
別の書き方 新しくできる結合を点線で書き、その点線に向けて巻き矢印を書く



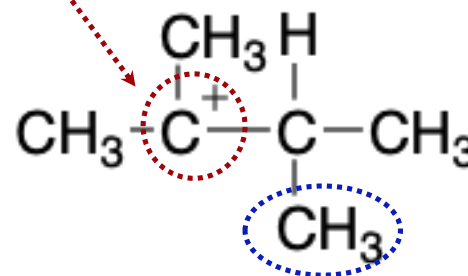
カルボカチオン転位：アルキル基の転位

カルボカチオンの隣の炭素が「四級炭素」の場合、アルキル基の転位が起きることがある。

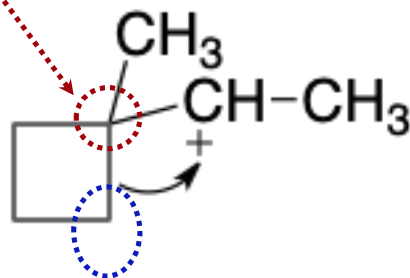
四級炭素



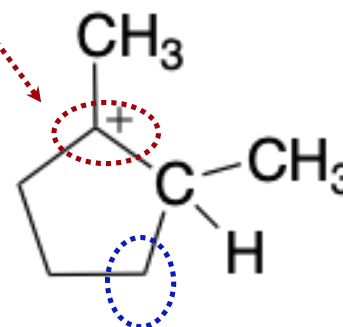
三級カルボカチオンができる



四級炭素



三級カルボカチオン



※ カルボカチオンの安定化（二級→三級）
+ 角ひずみの解消（四員環→五員環）

【練習問題】 下の反応はカルボカチオン転位を伴う。反応機構を巻き矢印で書き、生成物を示しなさい。

