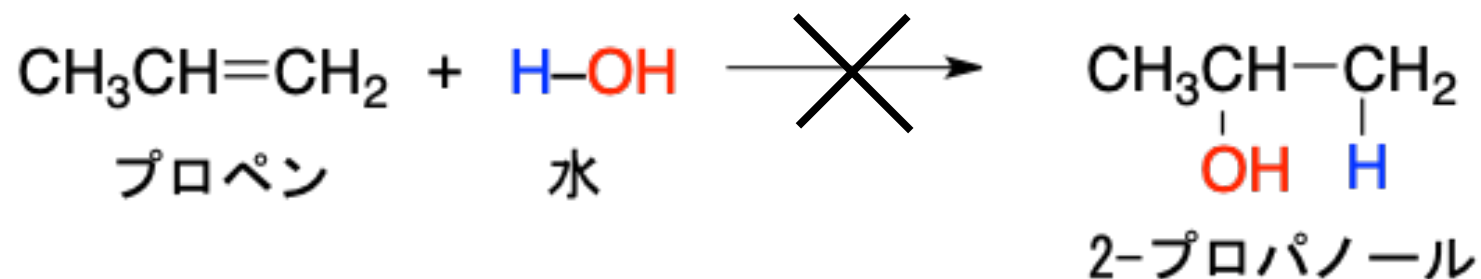


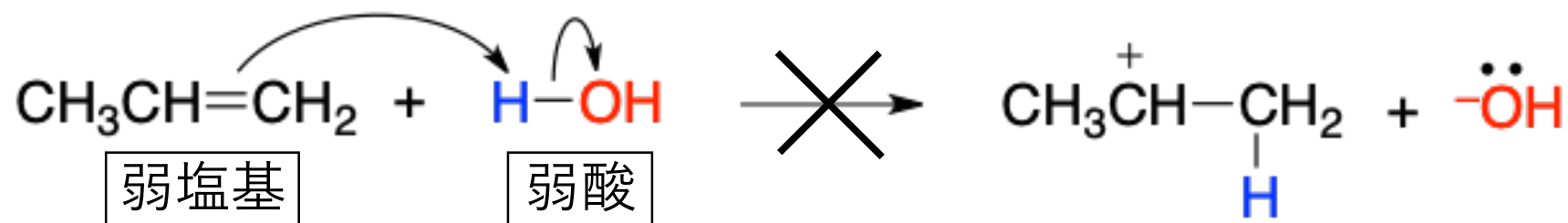
アルケンへの水の付加

アルケンへの水の付加

触媒なしでは進行しない

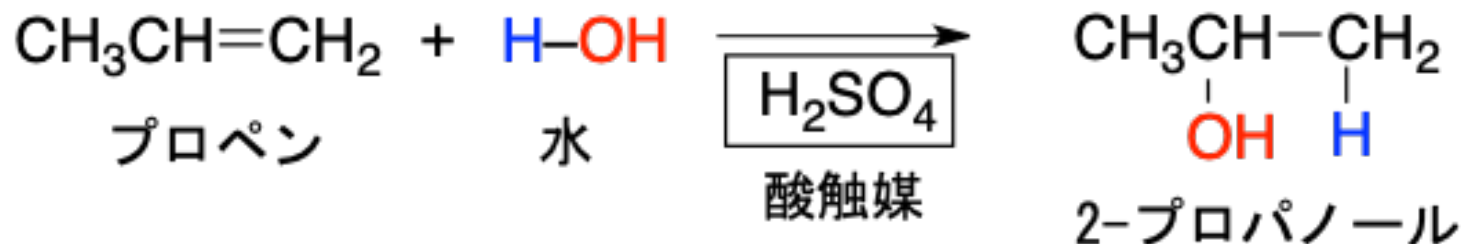


理由：水は弱い酸なので、アルケンに H^+ を与えることができない
→ カルボカチオンが生成できない



アルケンへの水の付加：酸触媒の効果

酸触媒があれば進行する



酸触媒があれば、水の代わりにアルケンに H^+ を与えてくれる

- カルボカチオンが生成できる
- カルボカチオンと水が反応して C-O 結合ができる
(→ 最後に H^+ が外れて、アルコールができる)

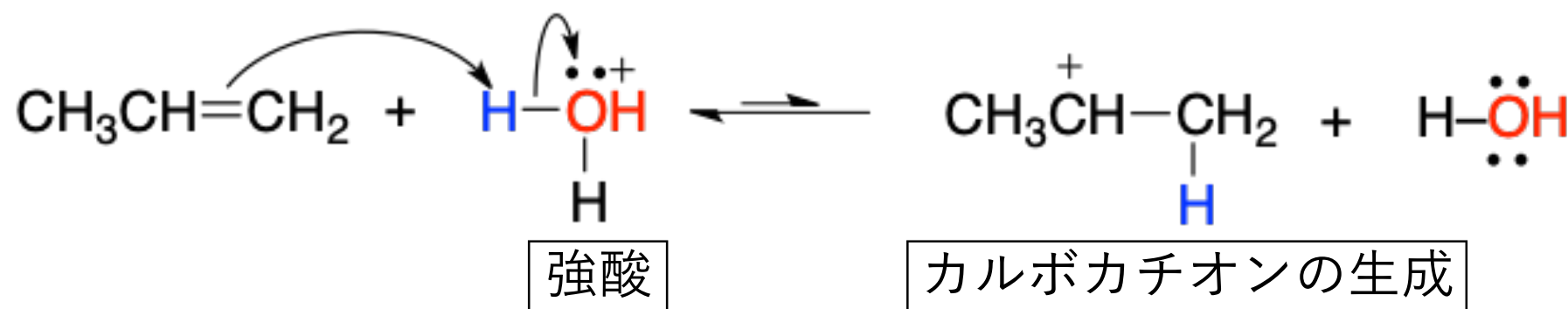
アルケンへの水の付加：酸触媒は H_3O^+ を作る

酸触媒は、最初に水と反応して「 H_3O^+ 」を生成する

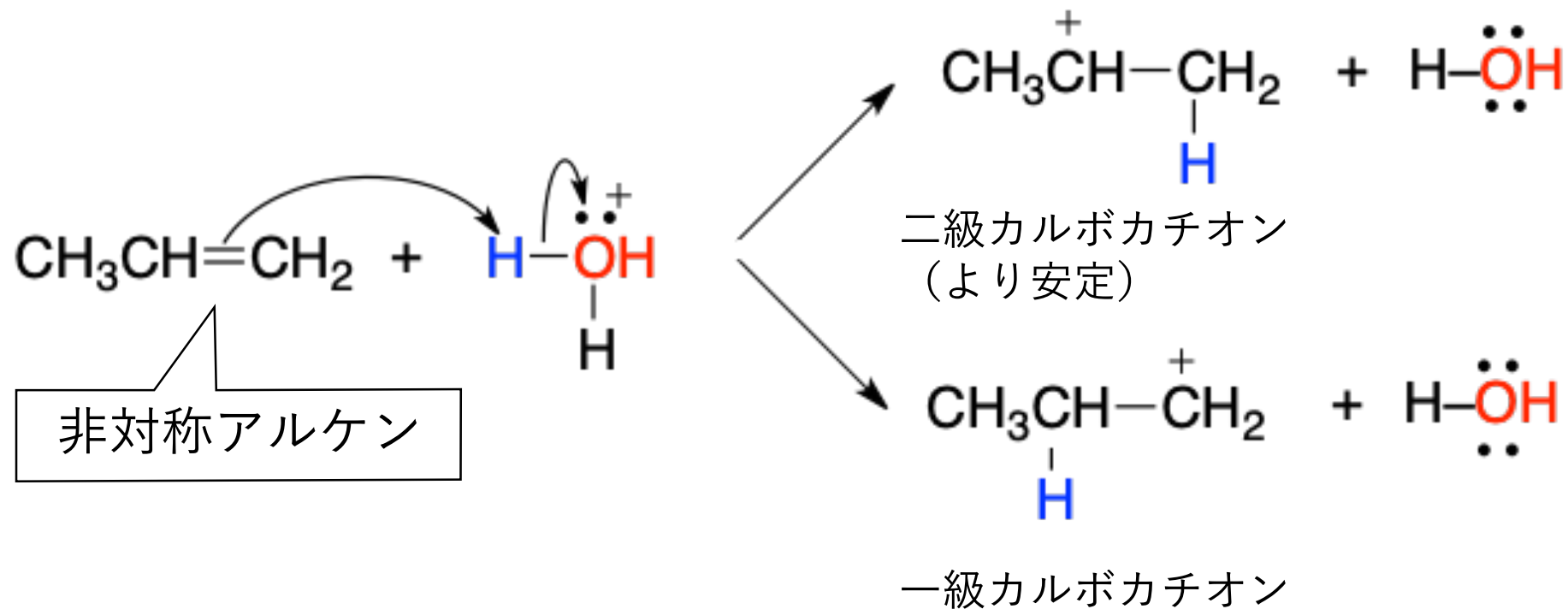


アルケンへの水の付加：第一段階

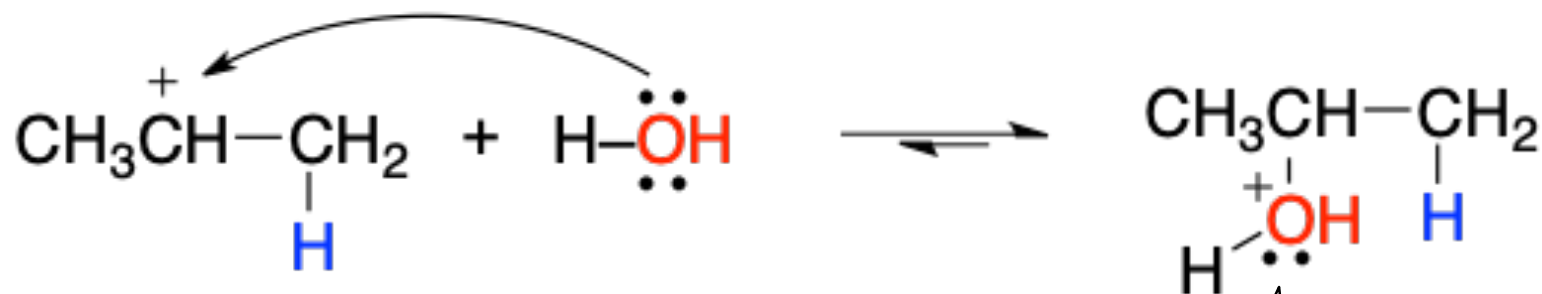
強酸である「 H_3O^+ 」が、アルケンに H^+ を与える



アルケンへの水の付加：位置選択性



アルケンへの水の付加：第二段階



カルボカチオン
= 強い求電子剤

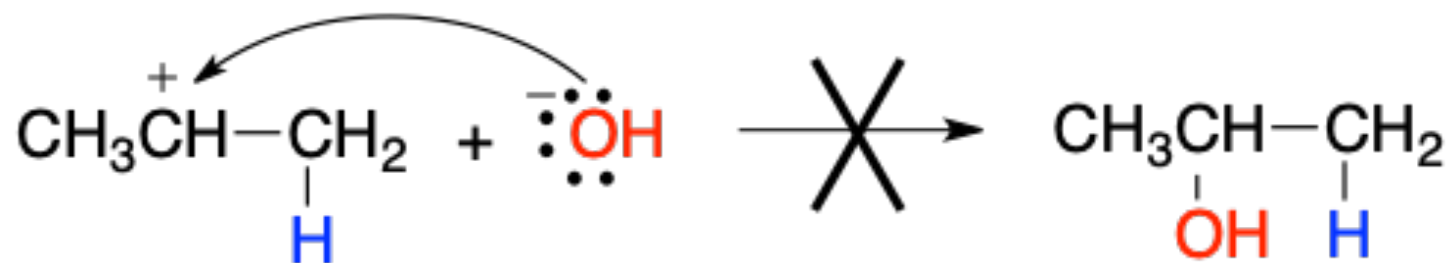
求核剤

O の上に形式電荷 +1 を持つ
(アルコールの共役酸)

アルケンへの水の付加：第二段階の求核剤

-OH が結合すれば、直接アルコールが得られるからよいのでは？

→ そうはならない



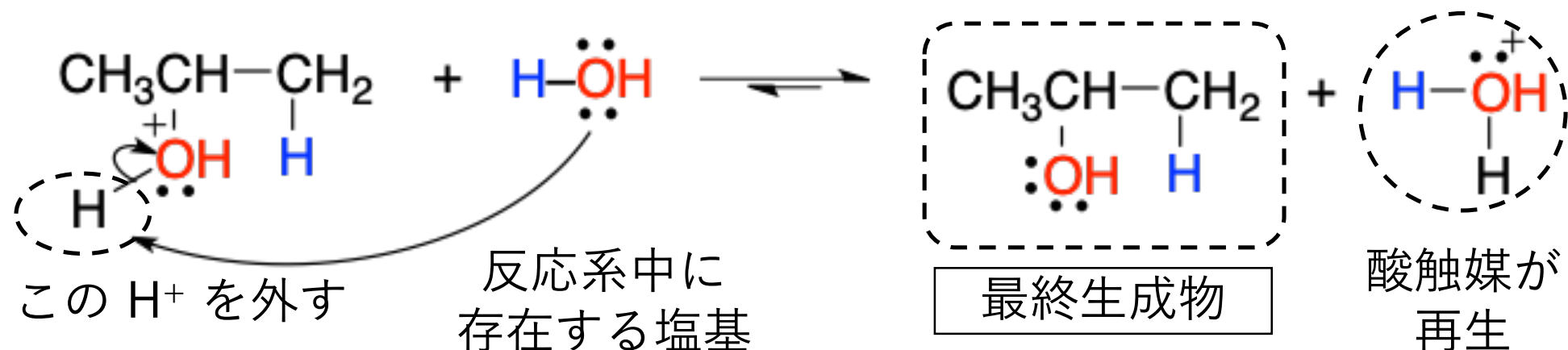
理由：反応系が酸性条件なので、-OH の濃度が小さすぎる

→ 求核剤は「H₂O」！

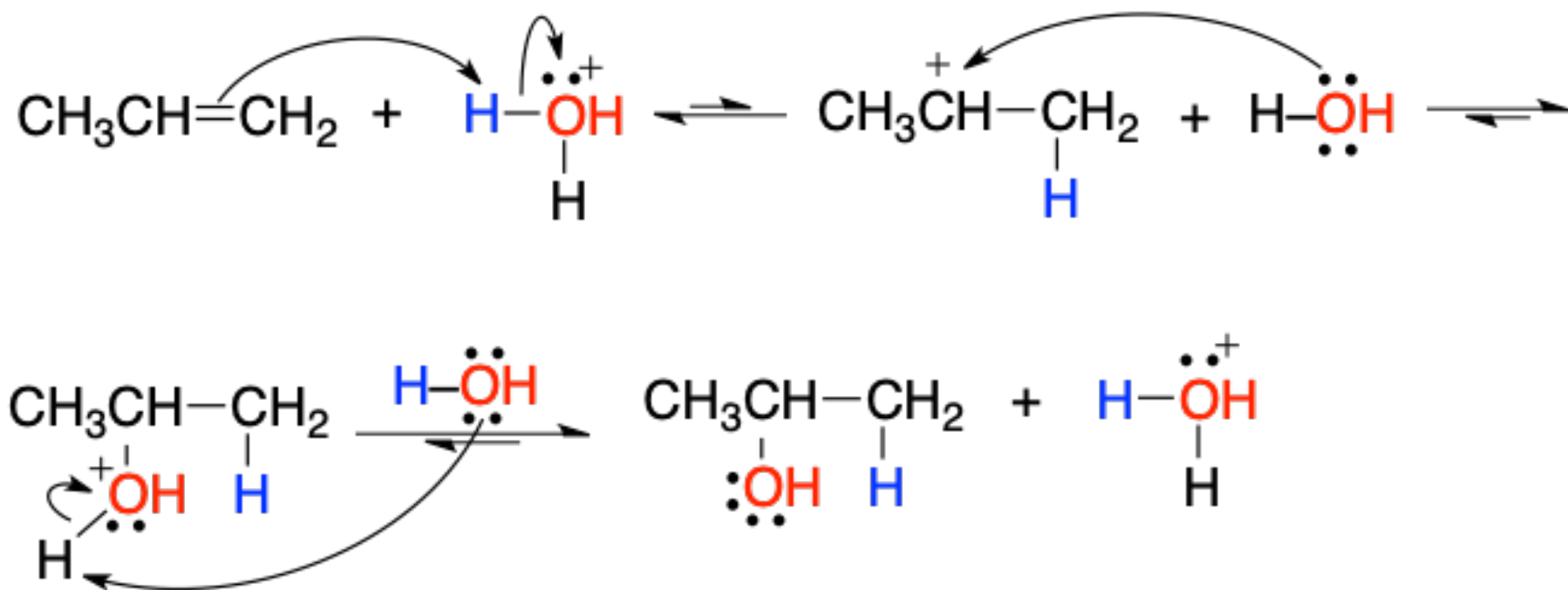
アルケンに対する水の付加：第三段階

第二段階の生成物は「アルコールの共役酸」

→ これを「アルコール」に変える



アルケンに対する水の付加：全反応式



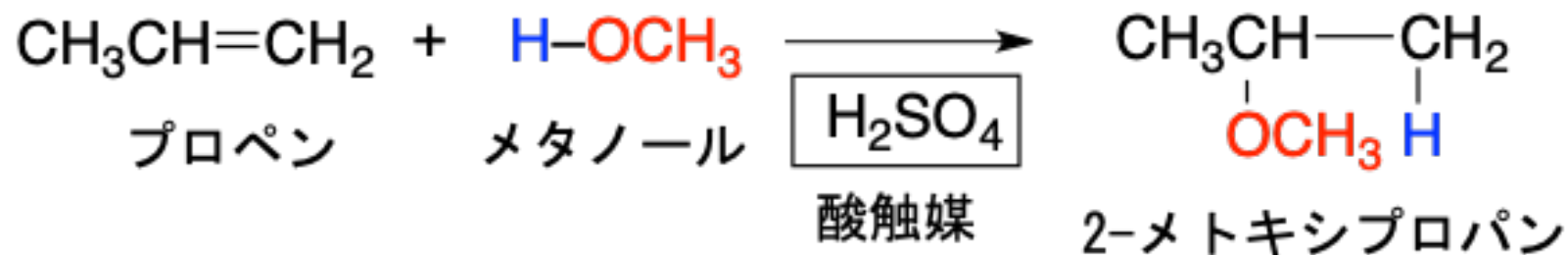
※ 「アルケンの酸触媒水和反応」と呼ぶ

【練習問題】 酸触媒による1-メチル-1-シクロヘキサンの水和について、巻き矢印を使って反応機構を図示しなさい。

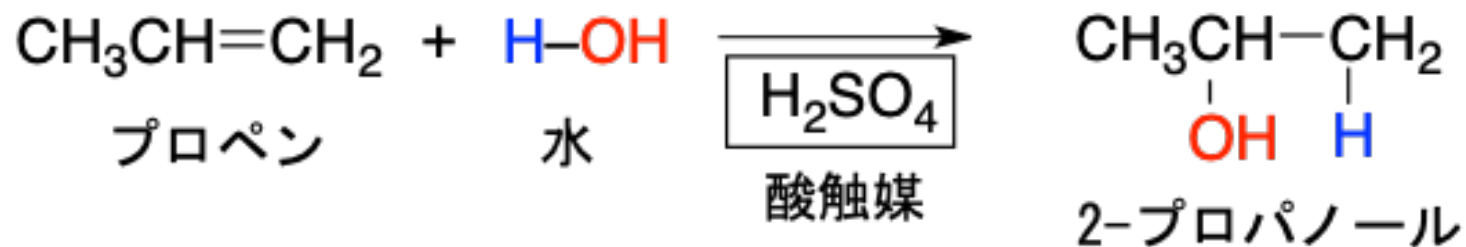
アルケンへのアルコールの付加

アルケンへのアルコールの付加

アルケンへのアルコールの付加でエーテルが生成する

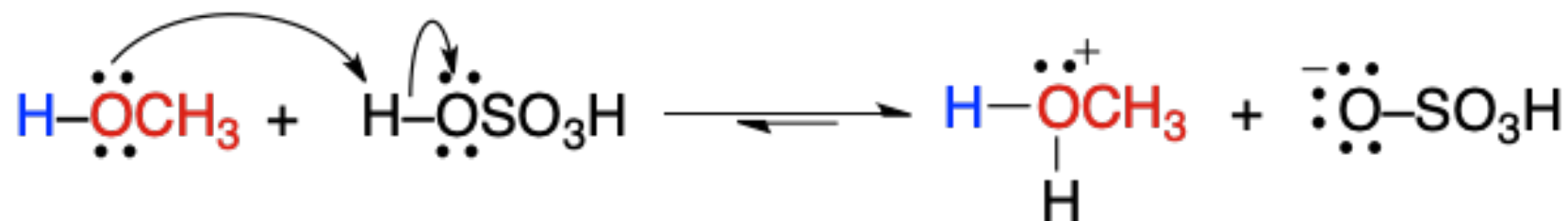


水の付加と比較すること（「OH」が「OCH₃」に置き換わった）

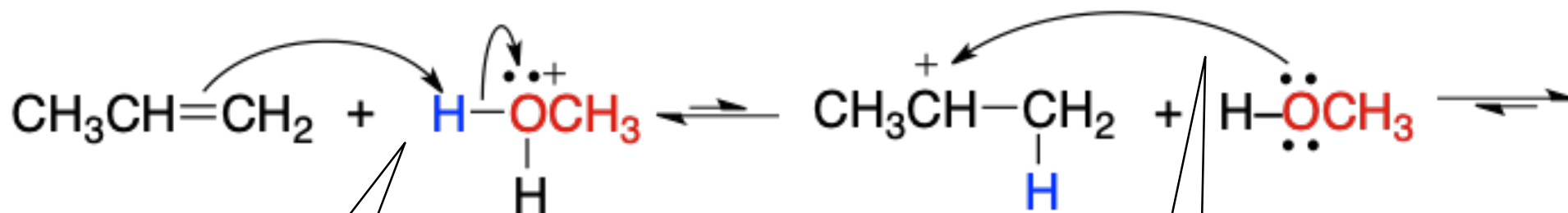


アルケンへのアルコールの付加：酸触媒の反応

酸触媒はアルコールと反応して「 ROH_2^+ 」を生成する

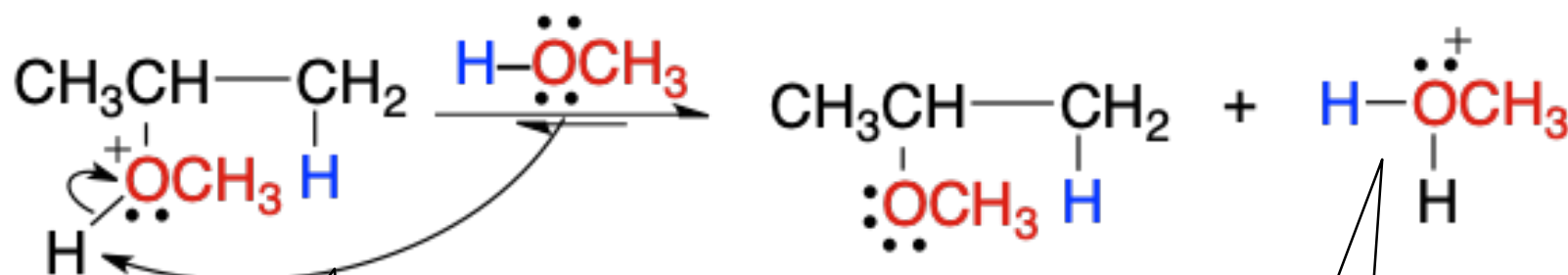


アルケンへのアルコールの付加：反応機構



「 ROH_2^+ 」がアルケンに
 H^+ を与えて
カルボカチオンを作る

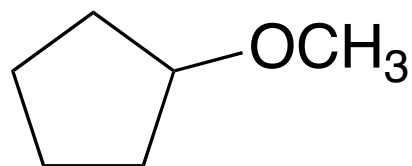
カルボカチオンに
「 ROH 」が求核攻撃



ROH が H^+ を受け取って
エーテルが生成

(同時に「 ROH_2^+ 」が再生)

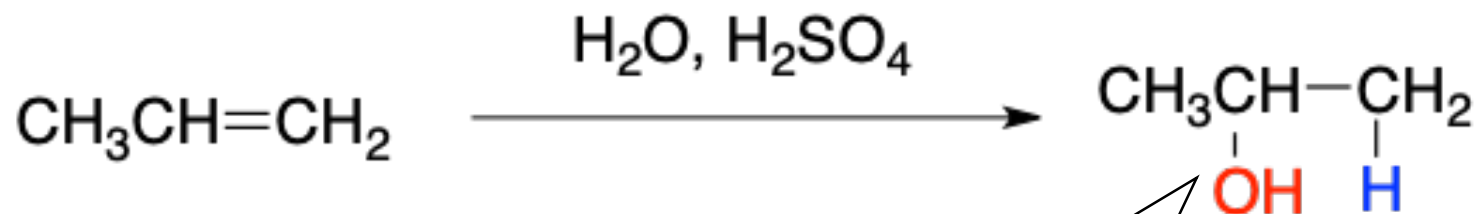
【練習問題】 シクロペンチルメチルエーテルを、アルケンへのアルコールの付加で作る方法を示し、反応機構を図示しなさい。



アルケンのヒドロホウ素化－酸化による アルコールの合成

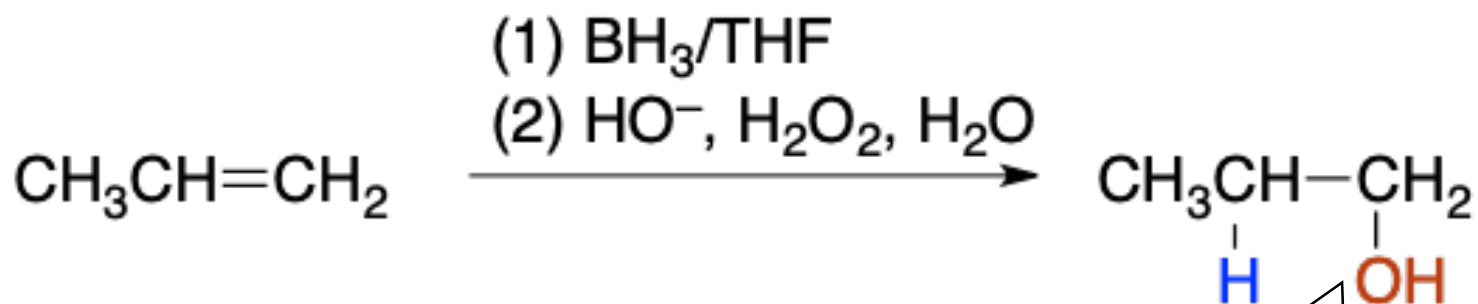
ヒドロホウ素化－酸化

アルケンの酸触媒水和



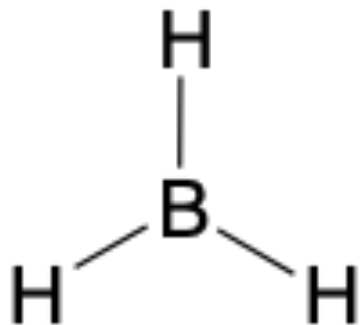
アルキル置換基の多い炭素原子に
OH が結合（マルコフニコフ型）

ヒドロホウ素化－酸化



アルキル置換基の少ない炭素原子に
OH が結合（逆マルコフニコフ型）

ボラン (BH₃) とは何か

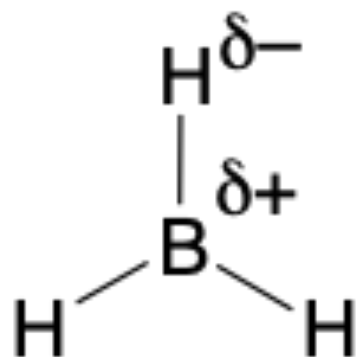


ホウ素の価電子 = 3 個

ホウ素の最外殻電子 = 6 個

オクテット則を満たしていない

→ ホウ素原子は **ルイス酸 = 求電子剤**



B-H 結合は「B が正、H が負に分極」

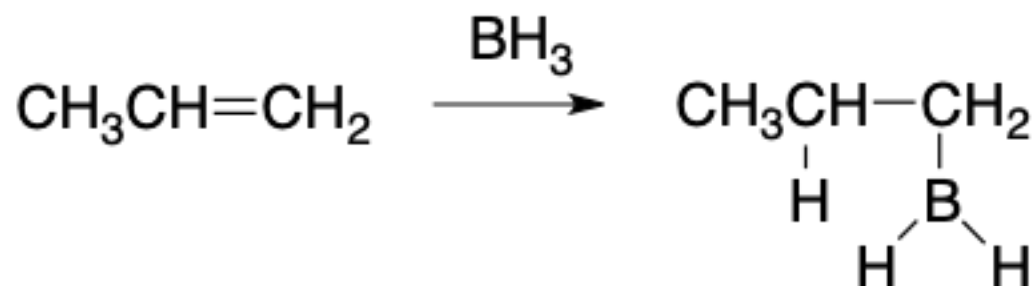
H 原子は「求核剤」として働く
(酸触媒の反応とは逆)

ヒドロホウ素化－酸化とはどういう反応か

2つの異なる反応を続けて行う

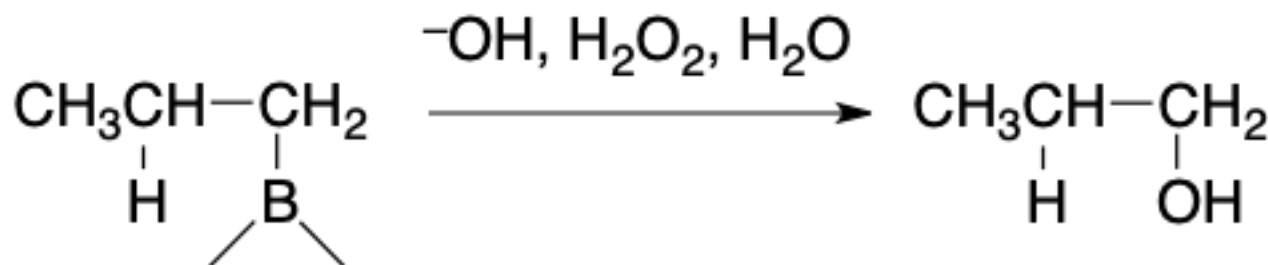
① アルケンのヒドロホウ素化

※ 「ヒドロホウ素化」 = 「水素（ヒドロ）とホウ素が付加する」という意味



アルキルボラン

② アルキルボランの酸化

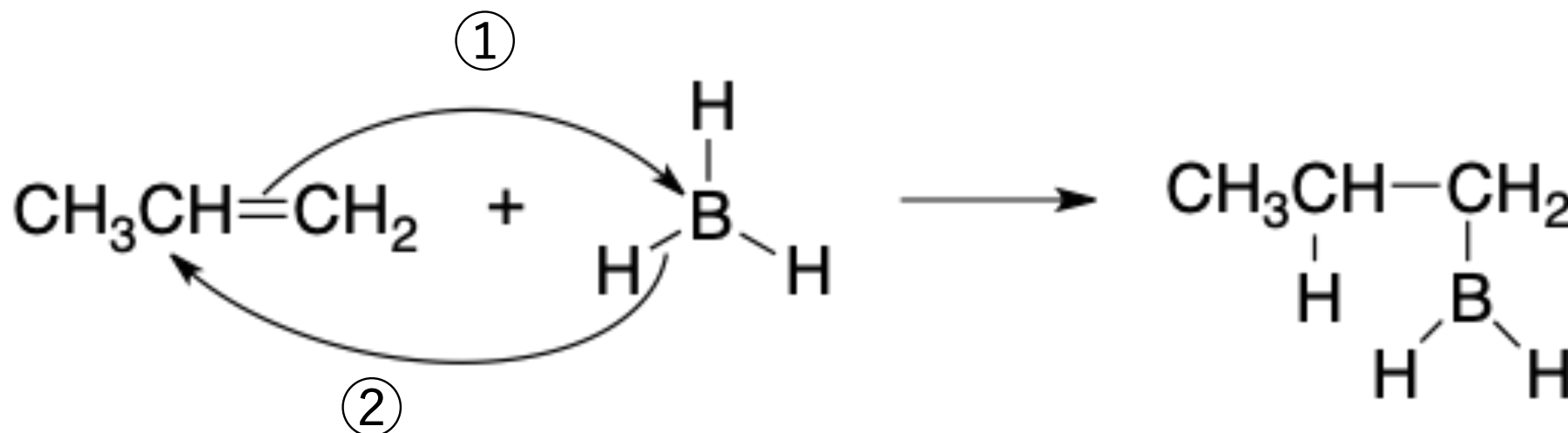


アルコール

※ ここに「H」を書いてないのは、アルケンが2分子・3分子反応する場合があるため

アルケンのヒドロホウ素化の反応機構

ヒドロホウ素化の反応機構



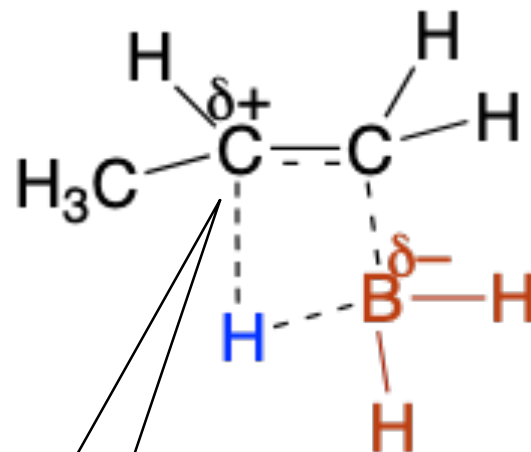
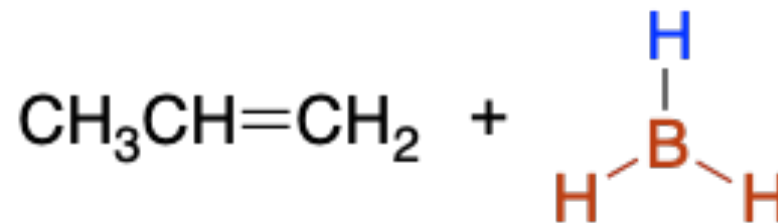
① アルケンの π 電子が B に向かって動き、C-B 結合を作る

② B-H 結合の電子が C に向かって動き、C-H 結合を作る

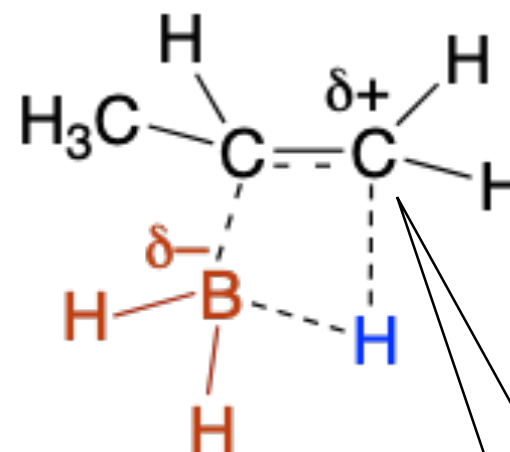
①、② が同時に起きる = 協奏反応

concerted reaction

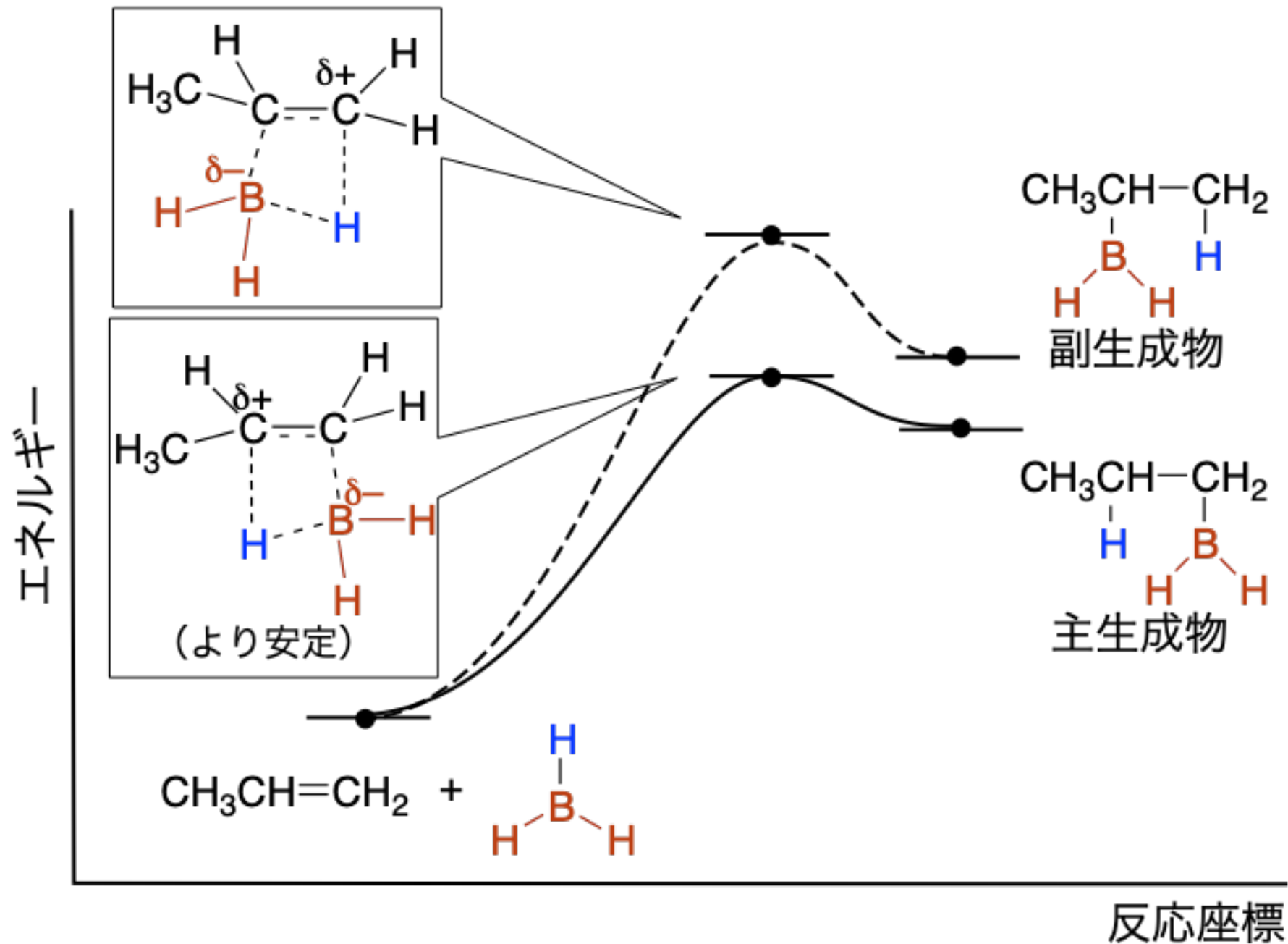
ヒドロホウ素化の位置選択性



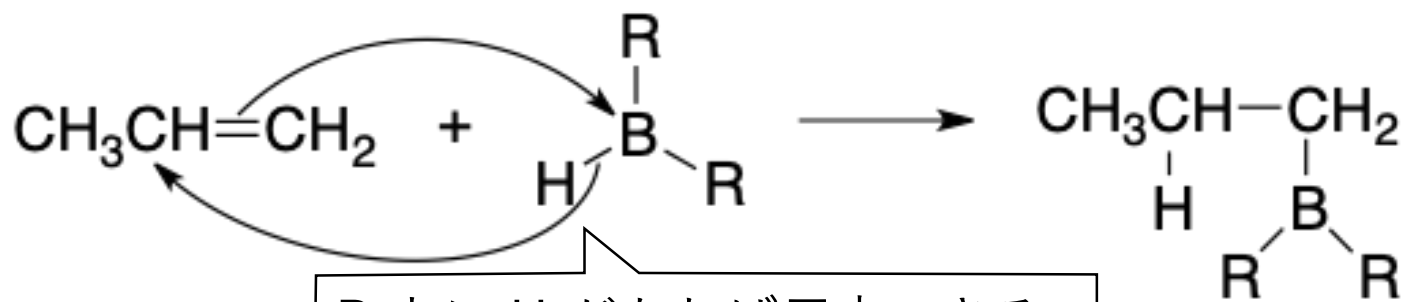
$\delta +$ が二級炭素上
(より安定)



ヒドロホウ素化の位置選択性：反応のエネルギー図

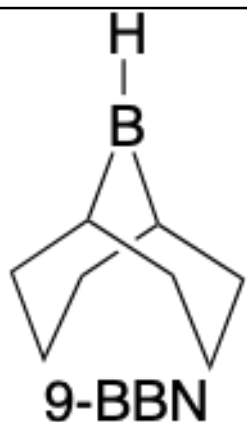


アルキルボラン・ジアルキルボランとアルケンの反応

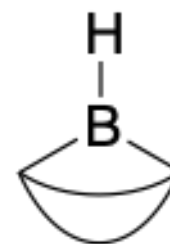


B 上に H があれば反応できる

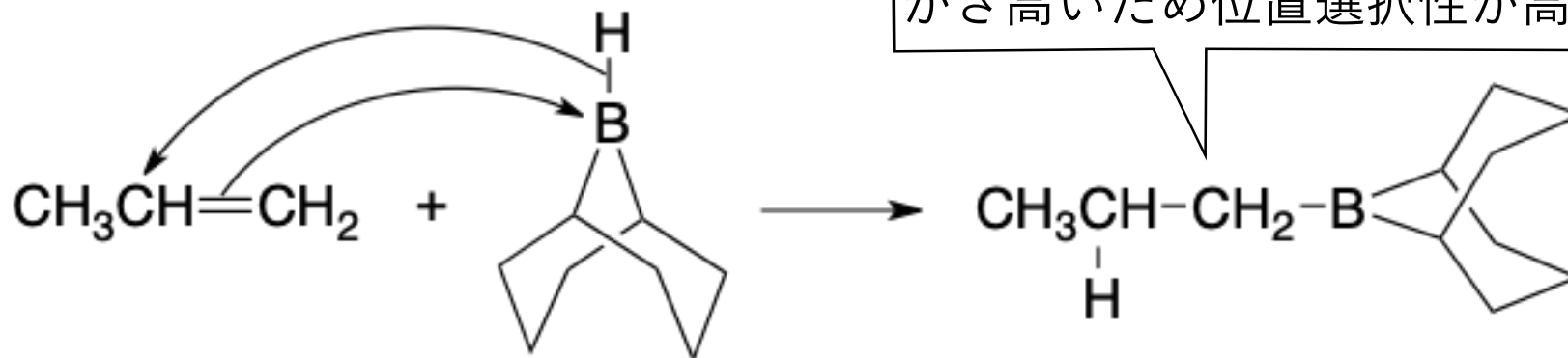
よく用いられるジアルキルボラン：9-BBN



9-borabicyclo[3.3.1]nonane

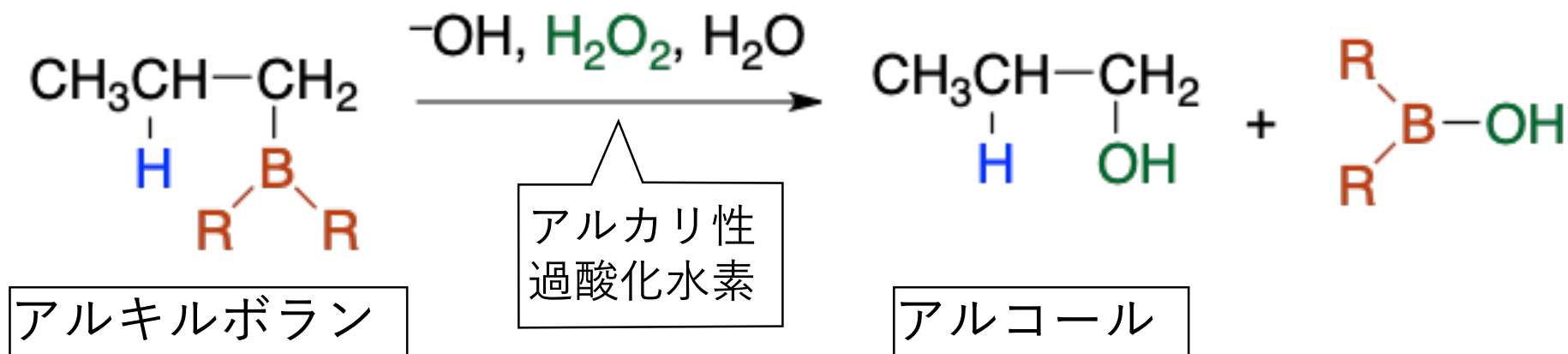


省略記法



かさ高いため位置選択性が高い

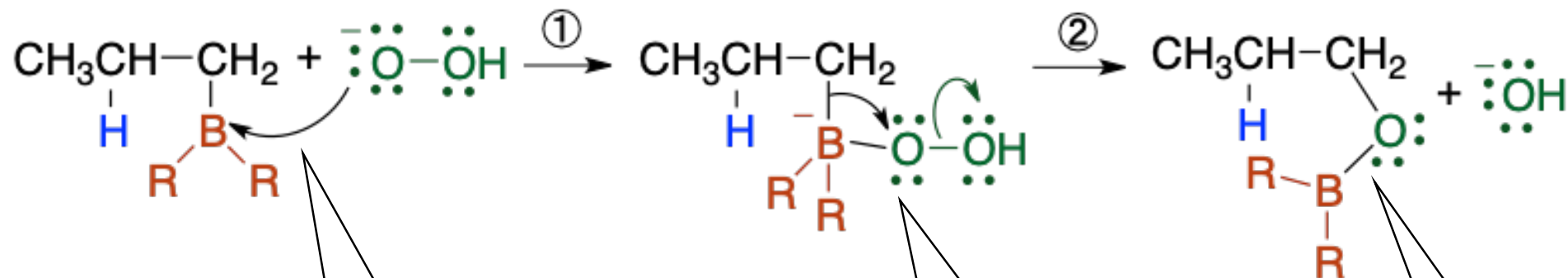
アルキルボランの酸化



※ アルケンから見ると「逆マルコフニコフ型」の生成物

アルキルボランの酸化

反応機構 (抜粋)

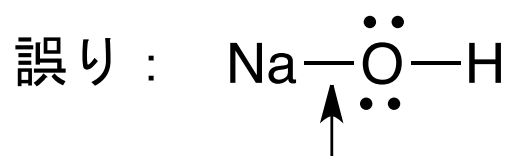


過酸化水素の共役塩基が
B と結合

アルキル基が O に転位し
て $-\text{OH}$ を追い出す

C-O 結合の
生成

【注意】 イオン性物質の巻き矢印の書き方



共有結合を書かない



巻き矢印の反応式
では無視する

これで
反応式を書く

【練習問題】 次の反応の主生成物を示しなさい。

