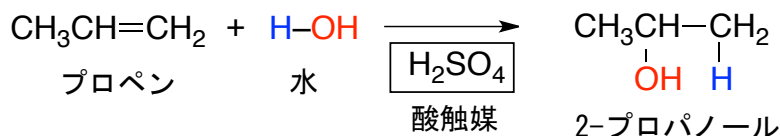


## 第14章「アルケンへの水、アルコール、ボランの付加」

前回までに、アルケンへの求電子付加反応、特に HBr との反応について、基本的な特徴を学んだ。今回は、「アルケンからアルコール・エーテルを作る」という反応に注目する。特に、非対称アルケンから二種類のアルコールを作り分けるために、ホウ素化合物の付加反応を利用する方法について学ぶ。

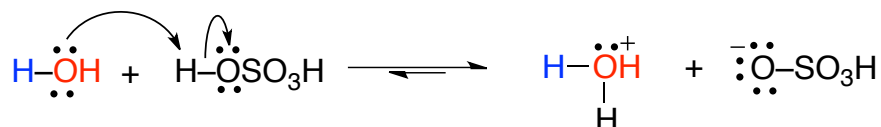
## 1. アルケンへの水の付加

アルケンとは水とは反応しない。水は求電子剤として極めて弱く、アルケンに対して付加することができないためである。しかし、酸触媒の助けがあれば、アルケンとは水と反応することができて、アルコールが得られる。

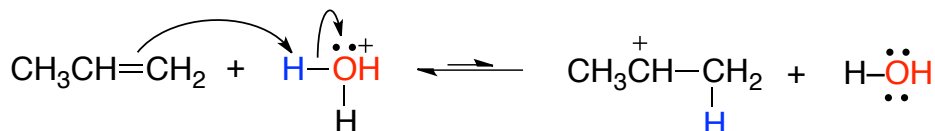


この反応で、酸触媒はどういう役割を果たしているのだろうか。今までに私たちが学んだ有機化学の原理を使って、酸触媒が必要な理由を理解することができる。

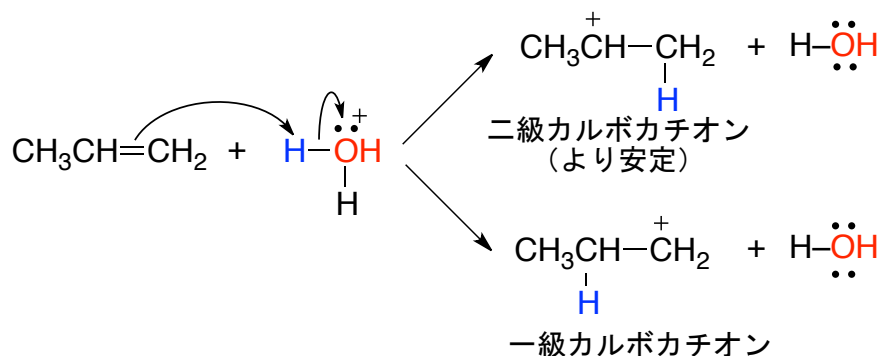
まず、「水と酸触媒」を混合した時に、最初に何が起きるかを確認しておこう。硫酸は強い酸なので、 $\text{H}_2\text{O}$  に対して  $\text{H}^+$  を渡そうとするだろう。その結果、オキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  が生成される。



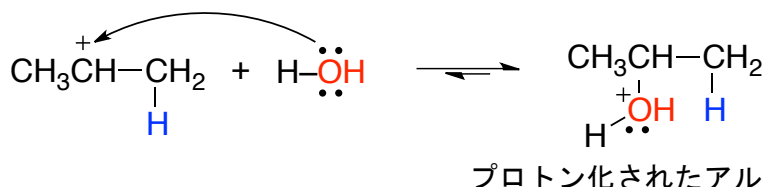
次に、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が求電子剤として働き、プロペンに  $\text{H}^+$  を渡す。この反応は、HBr の求電子付加と同様に進行する。ただし、HBr よりも  $\text{H}_3\text{O}^+$  は弱い酸であることと、最初に加えた酸が「触媒量」で濃度が低いことを考慮して、下の式は「左寄りの平衡」として記述してある。



なお、プロペンは「非対称アルケン」なので、 $\text{H}^+$  が付加する位置は二通りある。末端の C に  $\text{H}^+$  が付加してできるカルボカチオンの方が二級カルボカチオンで安定であるため、こちらが優先的に生成する。

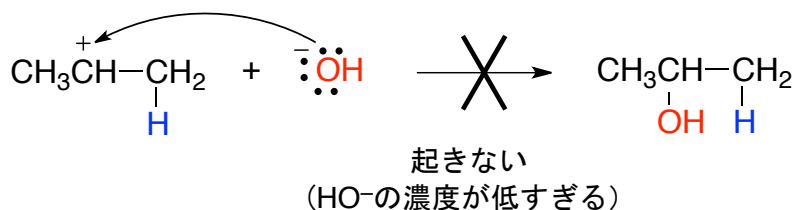


次の段階では、カルボカチオンに対して求核剤が反応する。この時点で反応系中に存在する求核剤は「水」と「 $\text{HSO}_4^-$ 」である。(プロペンも一応求核剤だが、弱い求核剤なので、ここでは考えないことにする。)「 $\text{HSO}_4^-$ 」は触媒由来なので、少量しか存在しない。従って、カルボカチオンは水と優先的に反応する。この反応は「右寄りの平衡」となる。

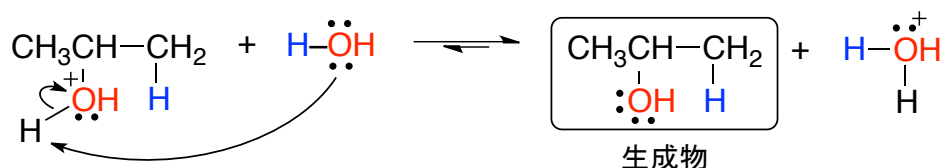


この段階の生成物は、「プロトン化されたアルコール」である。正電荷を持ったカルボカチオンと、電荷を持たない水が反応するので、生成物も正電荷を持っている。

この段階で、求核剤になるのは「 $\text{HO}^-$ 」ではないことに注意しよう。一見、下のような反応で直接アルコールが生成すると考えたくなる。しかし、この反応は酸性条件で行っているため、 $\text{HO}^-$ の濃度は極めて低い。このため、下のような反応は起きない。



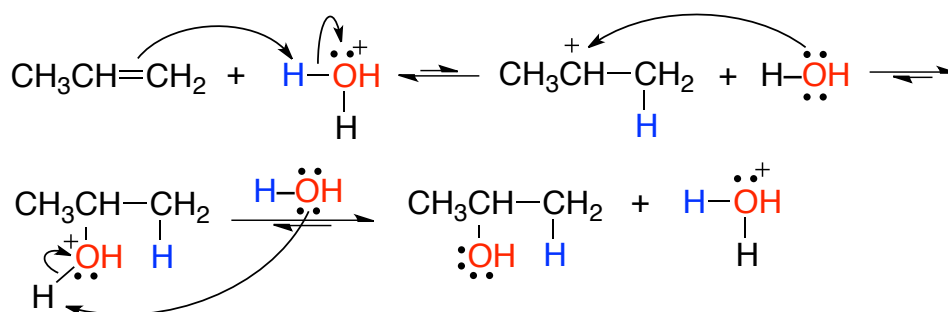
まだ反応は終わりではない。「プロトン化されたアルコール」は、O上に正の形式電荷とH原子を持っている。この構造は、オキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  と似ており、酸として働く。反応系中には、反応物である  $\text{H}_2\text{O}$  がまだ残っているため、下のような酸・塩基反応が起こる。この反応も、「右寄りの平衡」である。



ようやく生成物の2-プロパノールが現れた。中間体の数が多いので、初めは理解す

るのが大変だろう。しかし、このように  $\text{H}^+$  がついたり離れたりする反応は有機化学で数多く登場するため、そのうちに慣れてくることだろう。特に、巻き矢印を正しくつけるよう常に心がけていれば、次に起きる反応が自然に見えてくるようになる。

「酸触媒によるプロペンへの水の付加」反応の完全な反応機構を書くと、次のようになる。



最後に  $\text{H}_3\text{O}^+$  が再生されていることにも注意しよう。 $\text{H}_3\text{O}^+$  は、最初にプロペンとの反応で消費されるのだが、最後に 2-プロパノールが生成する反応で再生されるので、結果として増えることも減ることもない。このように、プロペンへの水の付加反応では、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が触媒として機能している。

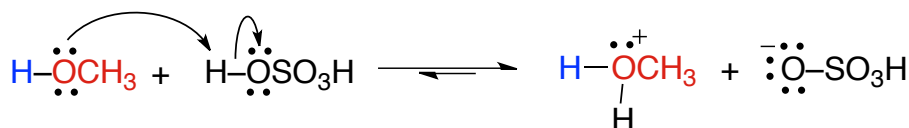
水の付加反応のことを水和 hydration と呼ぶ。上記の反応は、「酸触媒によるプロペンの水和反応」と呼ぶことができる。

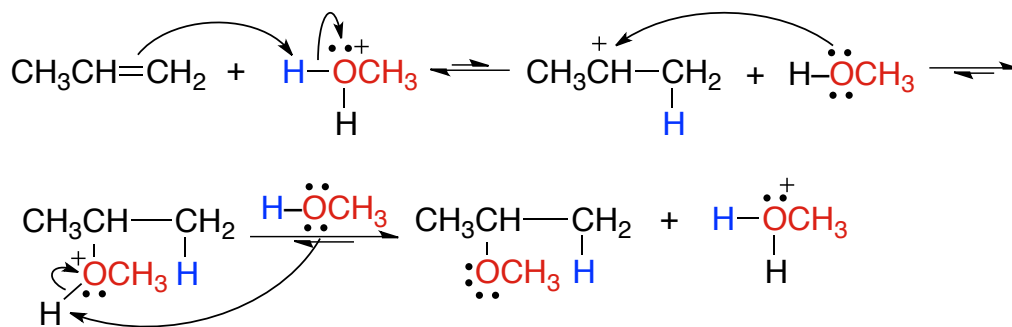
## 2. アルケンへのアルコールの付加

アルコールもアルケンに対して付加することができる。この場合も、水の付加と同様に、酸触媒の助けが必要である。生成するのは、エーテルである。



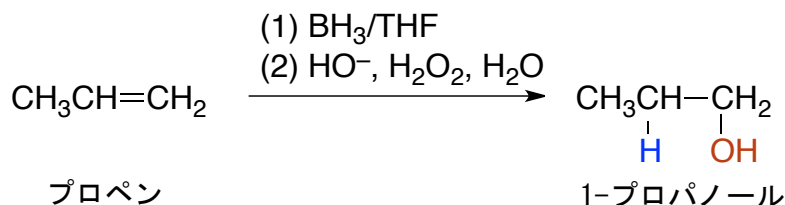
この反応の機構は、アルケンに対する水の付加とほとんど同じである。 $\text{OH}$  を  $\text{OCH}_3$  に置き換えればよい。





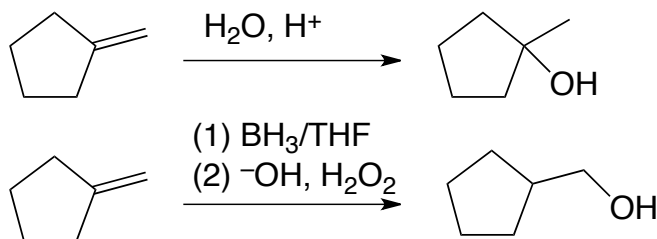
### 3. アルケンへのボランの付加：ヒドロホウ素化－酸化

アルケンに対してボラン  $\text{BH}_3$  を付加させ、続いてアルカリ性の過酸化水素で酸化すると、アルコールが得られる。アルケンへのボランの付加反応をヒドロホウ素化 **hydroboration** と呼ぶ。ヒドロホウ素化に続いて酸化を行う反応は、非対称のアルケンから、水素原子が多く結合している炭素原子に OH 基を導入する方法として知られている。この位置選択性は、アルケンに対する水の付加と逆である。



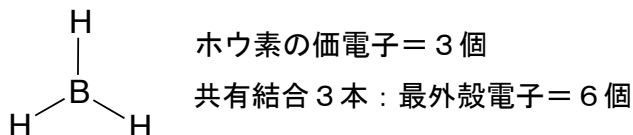
上の反応式の (1), (2) は、「(1) の段階が完結してから (2) の物質を加える」という意味である。(1) の物質と (2) の物質を「同時に」加える反応とは結果が異なるので、注意する必要がある。

この反応のポイントは、生成するアルコールが、酸触媒によるアルケンへの水の付加とは逆の位置選択性で得られる点である。次のように、アルケンから出発して二種類のアルコールを作り分けたいときに、これらの反応を利用することができる（注1）。

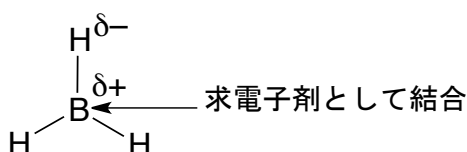


注1：2番目の反応式で、(2) のところに  $\text{H}_2\text{O}$  が書かれていない。これは、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を使う時はほぼ必ず水溶液で使うためである。無水の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を調製することは不可能ではないが、困難でしかも危険である。反応式で特段の注意書きなしに「 $\text{H}_2\text{O}_2$ 」と書いてあったら、水溶液を使っているものと解釈するのが普通である。

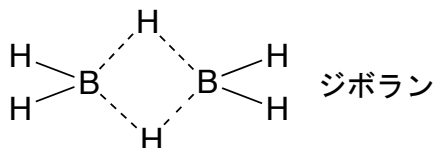
ボラン borane  $\text{BH}_3$  について、知っておくべきことが二つある。一つは、ホウ素原子がルイス酸であり、求電子剤として働くことである。これは、ホウ素原子の最外殻電子が6個しかなく、空の p 軌道を持っているためである。



もう一つは、B-H 結合が分極していて、水素原子が負の部分電荷をもっていることである。このため、ボランの水素原子は酸としては働かない。 $\text{HBr}$  や  $\text{H}_3\text{O}^+$  とは異なり、求電子剤として結合するのは水素原子ではなく、ホウ素原子である。

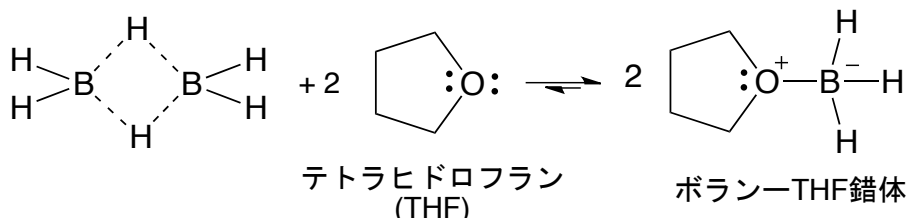


$\text{BH}_3$  は単独で存在することはない。純粋な  $\text{BH}_3$  を得ようとする、2 分子が結合した二量体 dimer であるジボラン diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  が単離される (注2)。ジボランは有毒で可燃性の気体である。



注2：ジボランの B は  $\text{sp}^3$  混成である。点線で書かれている B-H 結合は、二つの B の  $\text{sp}^3$  混成軌道と、一つの H の 1s 軌道の三つの軌道が重なってできた軌道に、2 個の電子が入って生成されたものである。この結合は、三つの原子を 2 個の電子で結んでいるため、通常の結合よりも弱い。このような結合のことを「三中心二電子結合」と呼ぶ。

有機化学反応でよく用いられるのは、ジボランをテトラヒドロフラン (THF) に溶かした溶液である。この溶液中では、 $\text{BH}_3$  は THF の酸素原子と配位結合を作り、ボラン-THF 錯体として存在している。反応式中では、THF が溶媒であるという意味も含めて、「 $\text{BH}_3/\text{THF}$ 」と書く。

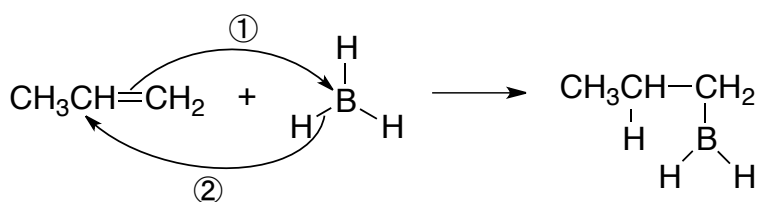


$\text{BH}_3$  の実態は以上のように複雑だが、反応式を書くときには「 $\text{BH}_3$ 」として反応すると見なすことが多い。本章でも、その流儀で反応式を書くことにする。

## 4. アルケンへのボランの付加：ヒドロホウ素化の反応機構

これまで紹介したアルケンへの求電子付加反応では、まず求電子剤 ( $\text{H}^+$ ) がアルケンに結合し、その結果生成したカルボカチオンに求核剤 ( $\text{Br}^-$  や  $\text{H}_2\text{O}$ ) が結合していた。つまり、付加反応が二段階で進行していた。これに対して、ボランの反応では、求電子剤 ( $\text{B}$ ) と求核剤 ( $\text{H}^-$ ) が同時に結合する。つまり、ボランの付加反応は一段階の反応である。このように、一段階ですべての結合の生成・切断が同時に起きる反応を協奏反応 *concerted reaction* と呼ぶ。

ボランの付加を巻き矢印で書くと、下のようになる。

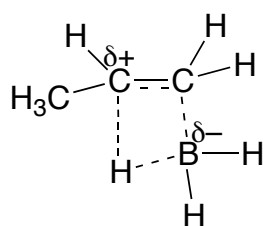


巻き矢印①は、これまでと同様に、アルケンの  $\pi$  電子が移動して C-B 結合を新しく作ることを示している。一方、巻き矢印②は、①が起きると同時に、B-H 結合の電子が移動して C-H 結合ができることを示している。これらが同時に起きていることについては、実験的な証拠が得られている (注3)。

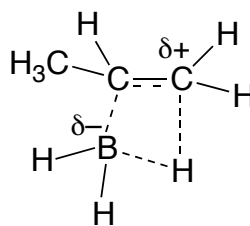
注3：一つの証拠は、次章で述べる立体選択性である。つまり、B と H はアルケンの平面に対して同じ側から結合することが知られている。もう一つの証拠は、この反応がカルボカチオン転位を伴わないことである。

ヒドロホウ素化では、水素原子が多く結合している炭素原子にホウ素が結合する。これまでの求電子付加反応では、位置選択性の説明のためにカルボカチオン中間体の安定性を考えていた。これに対して、ヒドロホウ素化は、カルボカチオン中間体を經由しない。そこで、代わりに遷移状態の安定性によって位置選択性を説明する。

ヒドロホウ素化の遷移状態は、下のような構造を持つと考えられている。C-B 結合と C-H 結合は同時に生成するが、C-B 結合の生成の方が先行する。従って、アルケンの  $\pi$  電子が先に B 原子に向かって動いていくため、B と結合しない方の C 原子は電子不足になり、部分的な正電荷 ( $\delta^+$ ) を持つことになる。この正電荷は、アルキル基の超共役によって安定化を受ける。従って、ホウ素はアルキル基の数が少ない炭素原子 (つまり水素原子が多く結合している炭素原子) に優先的に結合する。

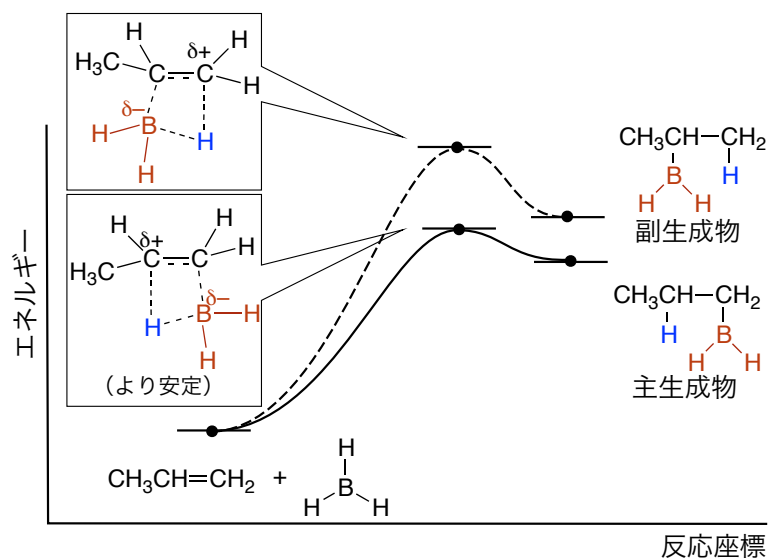


$\delta+$ が二級炭素上  
=より安定



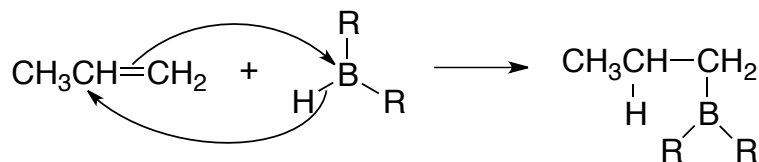
$\delta+$ が一級炭素上  
=より不安定

反応のエネルギー図を書くと、下のようになる。協奏反応であるため、中間体が存在しないことに注意。位置選択性は、中間体の安定性ではなく、遷移状態の安定性で決まっている。

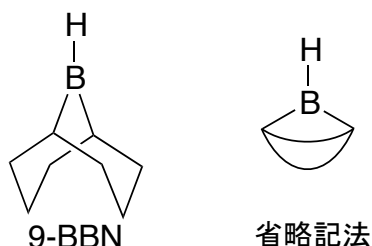


## 5. アルキルボラン・ジアルキルボランの付加：9-BBN

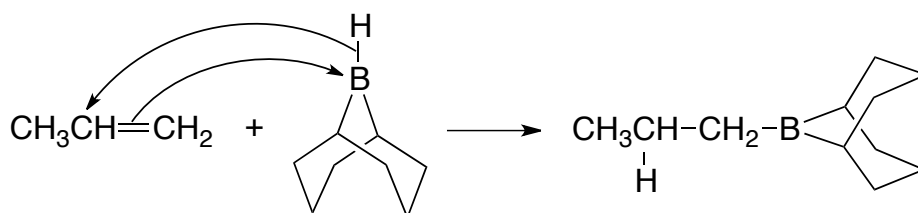
ヒドロホウ素化は、 $\text{BH}_3$  だけでなく、アルキルボラン  $\text{RBH}_2$  やジアルキルボラン  $\text{R}_2\text{BH}$  でも進行する。ジアルキルボランによるヒドロホウ素化反応の反応式を下に示す。



ジアルキルボランの中で、特によく知られているのは、9-BBN (9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、9-borabicyclo[3.3.1]nonane) である。

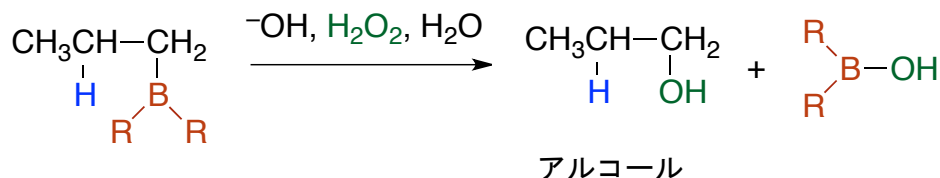


9-BBN は、ホウ素上にかさ高い（体積が大きい）置換基を持っているため、アルキル基の数が少ない炭素原子と選択的に結合する傾向が  $\text{BH}_3$  よりもさらに強い。

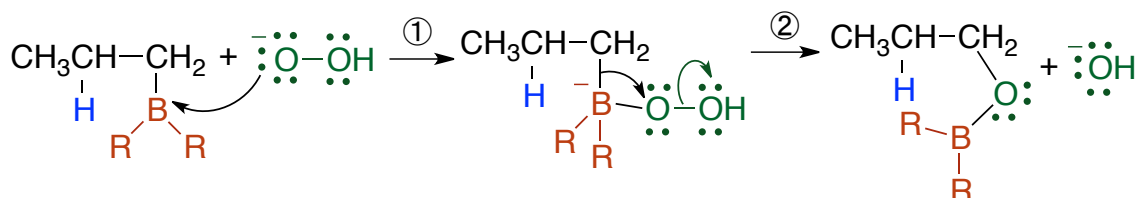


## 6. ヒドロホウ素化生成物の酸化：アルコールの生成

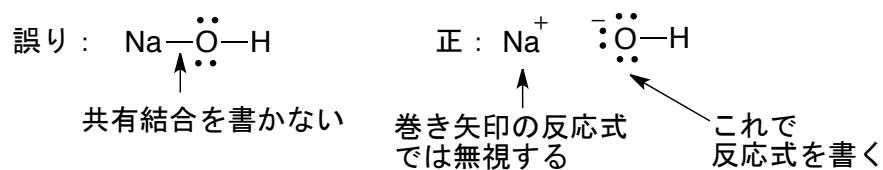
ヒドロホウ素化反応の生成物は、 $\text{B}-\text{C}$  結合を持っている。この化合物に、アルカリ性過酸化水素（過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  と水酸化ナトリウム水溶液を混合したもの）を加えると、ホウ素部分が  $\text{OH}$  基で置換されて、アルコールが生成する。



この反応の機構は複雑なので、詳しくは取り扱わない。特徴的な段階は、過酸化水素の共役塩基である  $^-\text{OOH}$  が  $\text{B}$  と結合したあと (①)、 $\text{B}$  に結合している炭素置換基が  $\text{O}$  上に転位し、同時に  $-\text{OH}$  基を追い出すところである (②)。この反応によって、 $\text{C}-\text{B}$  結合が  $\text{C}-\text{O}$  結合に置き換わる。



なお、上の反応式で、過酸化水素の共役塩基を「 $\text{NaOOH}$ 」ではなく「 $^-\text{OOH}$ 」と記述していることに注意。 $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$  は共有結合を作らないため、巻き矢印を使った反応式では記述しない。 $\text{Na}$  や  $\text{K}$  の塩が反応する時は、溶液中で解離して生成した陰イオン ( $^-\text{OH}$  や  $^-\text{OOH}$  など) が反応するものと解釈する。



## 7. 今回のキーワード

- ・ アルケンへの水の付加
- ・ アルケンへのアルコールの付加
- ・ ボラン
- ・ ヒドロホウ素化（アルケンへのボランの付加）
- ・ 協奏反応
- ・ アルキルボランの酸化によるアルコールの合成

## 【教科書の問題（第6章）】

10, 11, 14, 15, 18, 19