

材料の化学 2

第5回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

第5回 不飽和炭化水素2

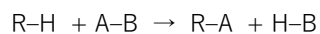
アルケン、アルキン
付加反応と置換反応
極性付加反応
ハロゲンの付加
水の付加
酸の付加
非対称形アルケンへの非対称な反応剤の付加
アルケンへの求電子付加反応機構
アルケンのホウ水素化反応

2

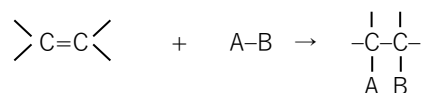
2

付加反応と置換反応

アルカン：置換反応 例) ハロゲン化 自発反応ではない

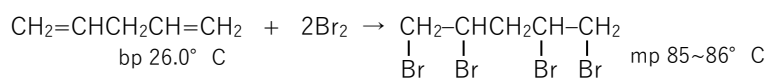
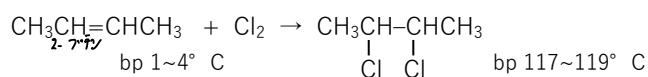


アルケンの一般的な反応=付加反応 (addition reaction)



極性付加反応

a) ハロゲンの付加

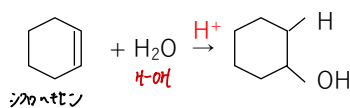
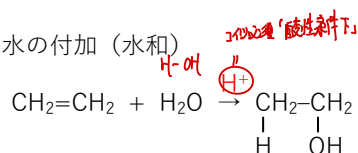


自発反応：室温またはそれ以下でも瞬時に反応が生起する

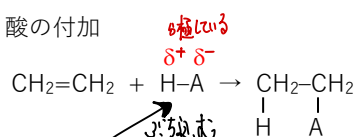
3

3

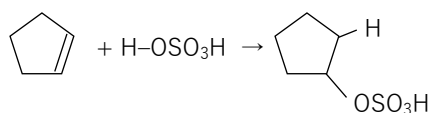
b) 水の付加 (水和)



c) 酸の付加



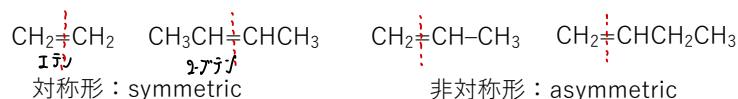
H-A: H-F, H-Cl, H-Br, H-I, H-OSO₃H



4

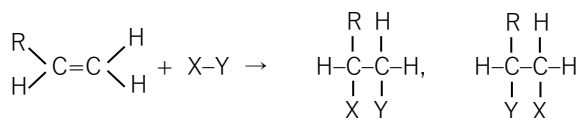
4

非対称形アルケンへの非対称な反応剤の付加



反応剤および（または）アルケンが対称形であれば得られる付加生成物は一種のみ

反応剤とアルケンの両方が非対称形の場合、2種の生成物が生成可能



位置異性体 (regioisomer)

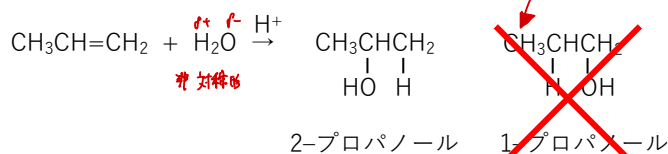
これらのうち、どちらか1種類しか生成しないとき、反応は位置特異的 (regiospecific)

これらのうち、いずれか一方が主に生成するとき、反応は位置選択的 (regioselective)

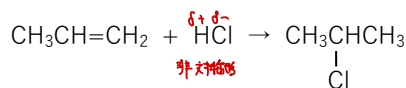
5

5

プロペンの水和反応を考えよう



プロペンへの酸の付加反応

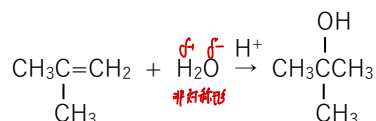


CH₃CHCH₃ はない

これらの反応で見られる規則性

反応剤はすべて極性があり、陽性と陰性末端をもつ

メチルプロペンへの水の付加反応



2-メチル-2-プロパノール

2-メチル-2-プロパノール

“非対称な反応剤が非対称形のアルケンに付加する場合、二重結合の2個の炭素のうち、水素原子数の多いほうの炭素に反応剤の電気的陽性部分が結合する”

Vladimir Markovnikovが見出した規則

『Markovnikov則』

19世紀に見出された「経験則」

6

6

アルケンへの求電子付加反応機構

二重結合：電子を求める反応剤に π 電子を供与

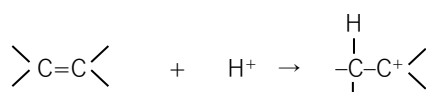
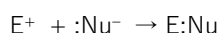
おまの
HClとかH₂O
Hは電子を求めろ 求電子剤
Cl⁻とかOH⁻は電子を求めろ 求核剤

極性反応剤 = 求電子剤(electrophile) + 求核剤(nucleophile)

-phile: lover

電子欠損反応剤
陽イオン (カチオン)
“E⁺”

電子に富む反応剤
陰イオン (アニオン)
求電子剤に電子を供与 結合形成
“:Nu⁻”



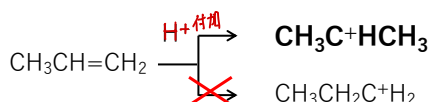
炭素陽イオン (carbocation) 反応性きわめて高い

一般のアルケンでは、炭素陽イオンが形成される第一段階の反応が第2段階目の反応より遅い
= 律速段階

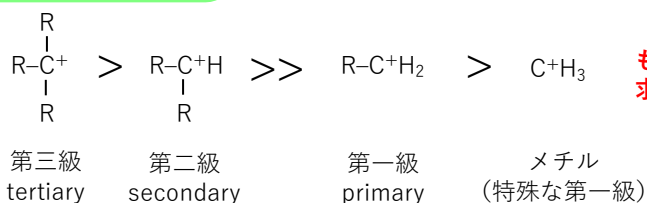
この反応を“求電子付加反応 (electrophilic addition reaction)”という

7

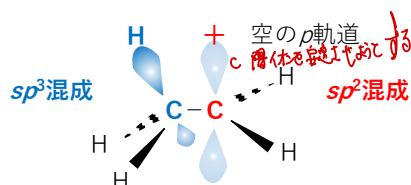
7



炭素陽イオンの安定性



もっとも安定な炭素陽イオンが生成するよう
求電子付加反応は進行する



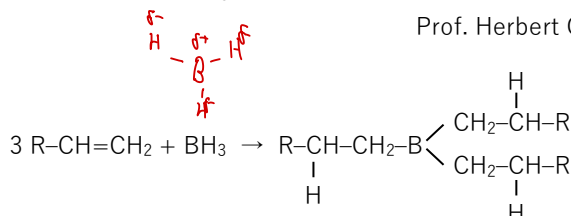
陽イオンの空の p 軌道と平行に並ぶことのできる $C-H$ 、
および $C-C$ の σ 結合から陽電荷をもつ C に電子が流れ
込む
陽電荷をもつ炭素が水素の代わりに炭素原子 (アルキ
ル基) で取り囲まれると電荷の非局在化を助ける $C-H$ 、
 $C-C$ 結合の数が増す → 炭素陽イオンの安定化

8

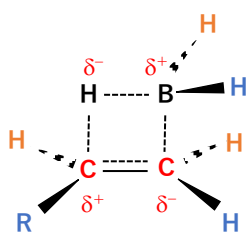
8

アルケンのホウ水素化(hydroboration)反応

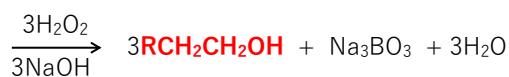
Prof. Herbert C. Brown (Purdue Univ.) 1979, Nobel Prize



ホウ水素化の遷移状態（一箇所のみ強調）



電気陰性度；H: 2.2, B: 2.0



第一級アルコール

ホウ水素化反応は協奏反応

（すべての結合の開裂・生成が1段階で生起）

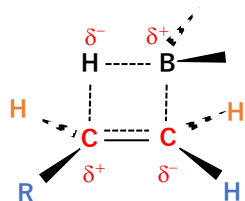
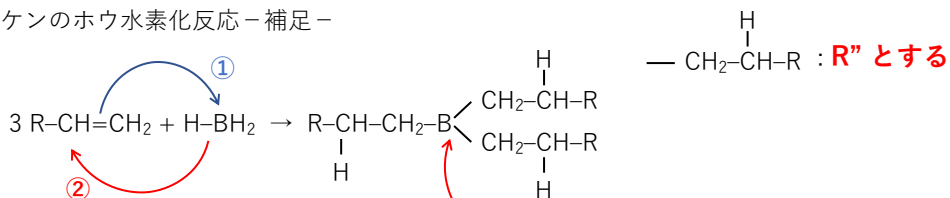
アルケンの酸触媒存在下での水和反応では得ることができないアルコールの生成

逆Markovnikov型付加

9

9

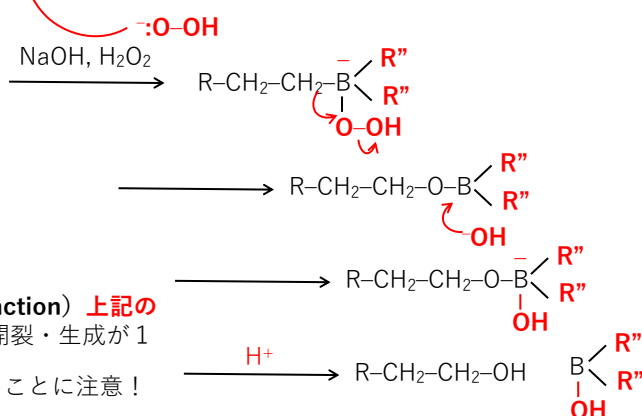
アルケンのホウ水素化反応－補足－



電気陰性度；H: 2.2, B: 2.0

ホウ水素化反応は協奏反応（concerted reaction）上記の①、②が同時に起こる（＝すべての結合の開裂・生成が1段階で生起）

通常の求電子付加反応は2段階反応であることに注意！



10

10

第5回講義 まとめ

アルケン
付加反応と置換反応
極性付加反応
ハロゲンの付加
水の付加
酸の付加
非対称形アルケンへの非対称な反応剤の付加
アルケンへの求電子付加反応機構
アルケンのホウ水素化反応

第5回講義を終了します。

LETUSに掲載した第5回講義課題をダウンロードし、
解答後、PDFに変換したファイル（ファイル名は学
籍番号__氏名__第5回）を指定期日までにアップロー
ドしてください。

11