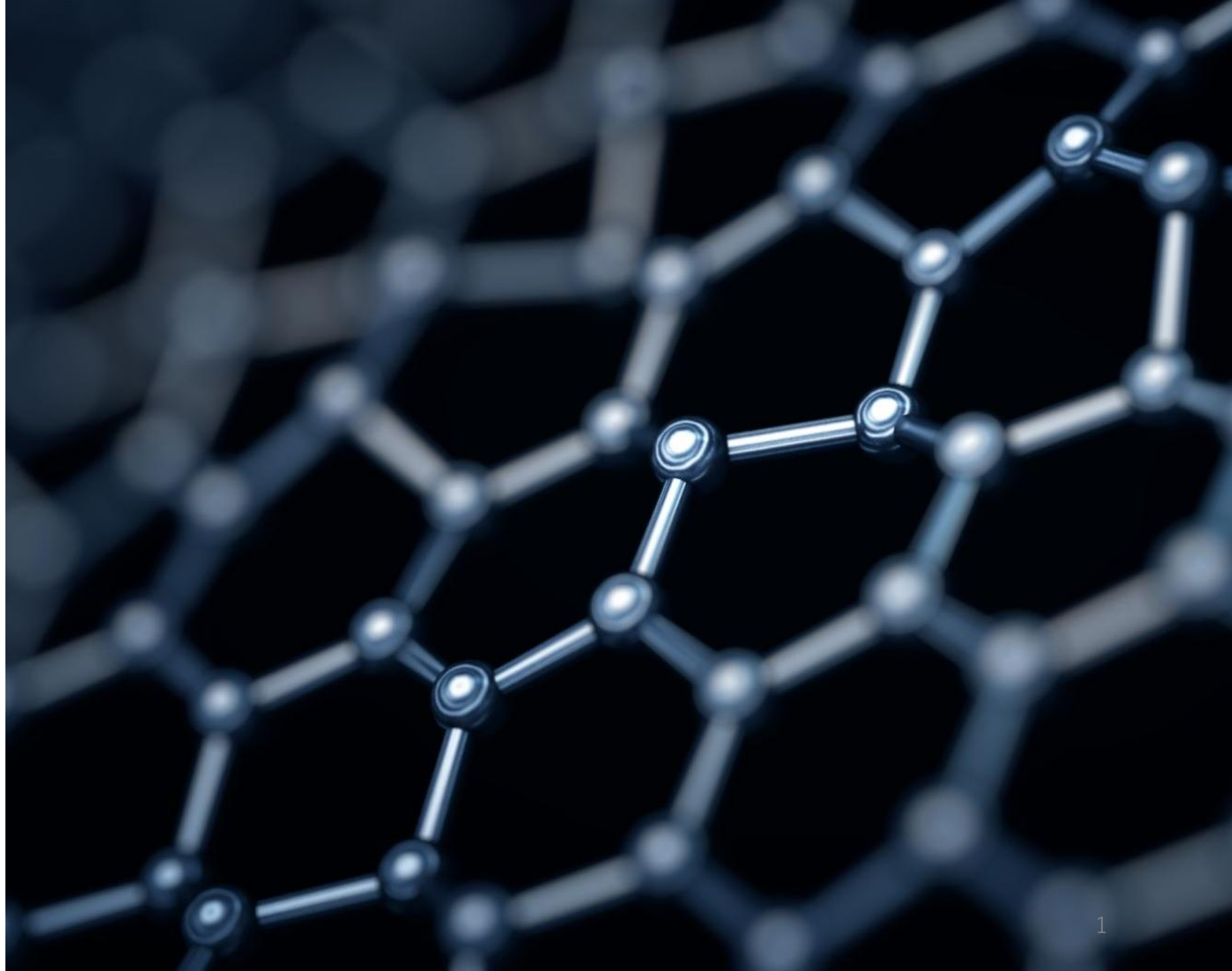


2022年秋学期

# 化学2 (K2)

第10回目

2022年11月30日(水)

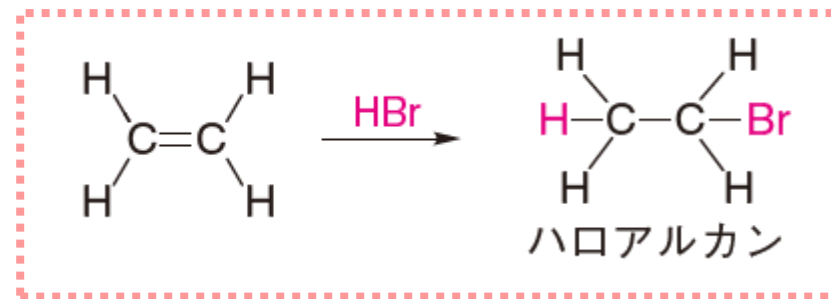


# 本日の目標

## ★アルケンの求電子付加反応について学ぶ

求電子付加反応とはどんな反応だろう？

- アルケンへのハロゲン化水素の付加
- マルコフニコフ則
- アルキンへのハロゲン化水素の付加
- アルケンへのハロゲンの付加



# 前回の復習

# ★有機化学反応：求核置換反応と脱離反応

- ・求核置換反応では、電子が(豊富・不足)な求核剤が、基質の電子(豊富・不足)部位を攻撃する。
  - ・求核置換反応には□反応と□反応がある。
  - ・S<sub>N</sub>2反応は求核剤が基質の電子不足部分を攻撃することで起こる(一・二)分子反応である。
  - ・S<sub>N</sub>2反応により、立体化学をもつ化合物では(立体の反転・ラセミ化)が起こる。
  - ・S<sub>N</sub>1反応は、脱離により生じた□が関わる(一・二)分子反応である。
  - ・S<sub>N</sub>1反応により、立体化学をもつ化合物では(立体の反転・ラセミ化)が起こる。
  - ・カルボカチオンは□級>□級>□級の順に安定である。
- 
- ・求核置換反応の際、副反応として□反応が起こる。
  - ・脱離反応では、原子団が脱離することにより□が生じる。
  - ・脱離反応には□反応と□反応がある。
  - ・E1反応では、脱離により□が生じる。
  - ・E2反応では、水素の引き抜きと脱離基の脱離が協奏的・同時に起こる。
  - ・E2反応では□に従った生成物が有利に得られる。
  - ・ザイツェフ則によると、アルキル基の置換基が(多い・少ない)アルケンほど生成しやすい。

# 小テストの解答

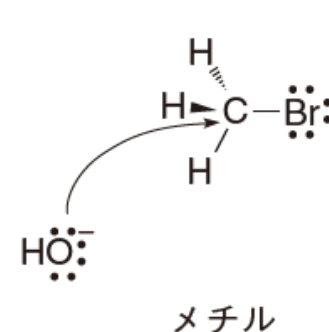
1. 次の分子をS<sub>N</sub>2反応の反応性が大きい順に並べなさい。

①CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br    ②CH<sub>3</sub>Br    ③(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHBr

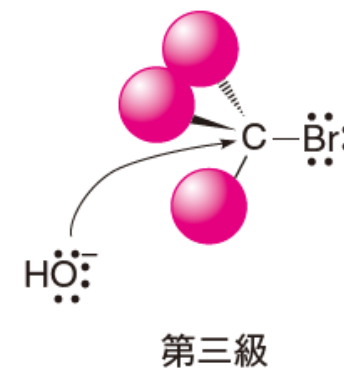
答え： ②①③

→S<sub>N</sub>2反応は**基質の立体障害が小さいもの**ほど起きやすい。  
(立体障害が大きいと、求核剤が基質を攻撃しづらいため)

→構造が分かりにくいときは描いてみるとよい。



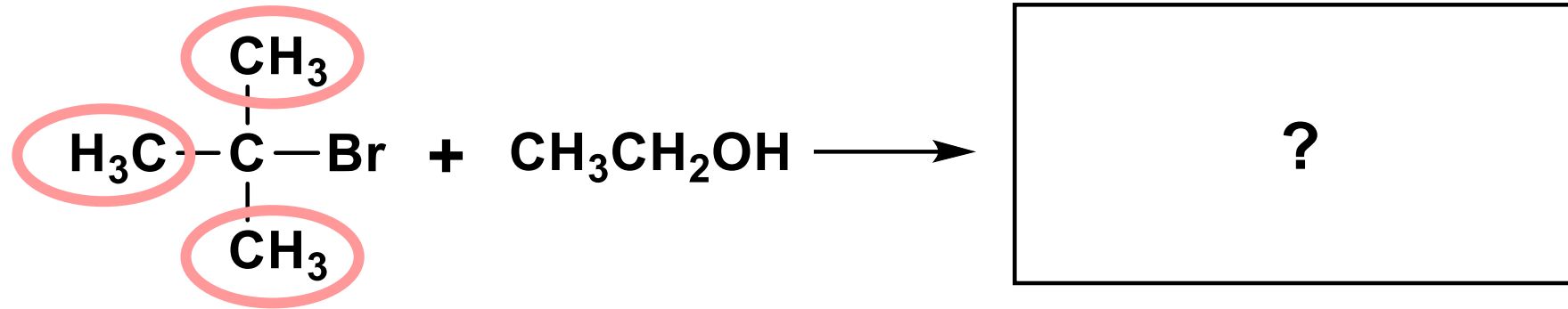
攻撃しやすい



混み合っていて  
攻撃しにくい

# 小テストの解答

2. 次の求核置換反応について、 $S_N1$ 反応と $S_N2$ 反応のどちらが主たる反応として起こると考えられるか？



安定な3級カルボカチオンを  
形成できる

(立体障害が大きい)



$S_N1$ 反応が起きやすい

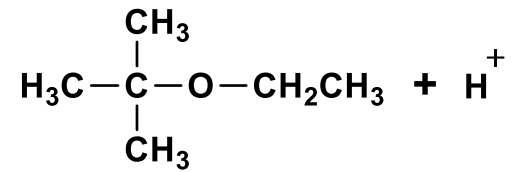
( $S_N2$ 反応が起きにくい)

答え：  $S_N1$ 反応

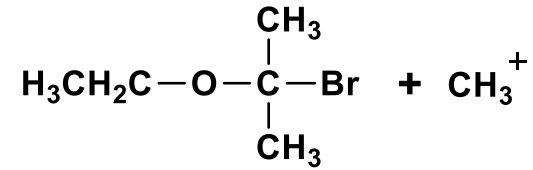
# 小テストの解答

3. 問2の反応の主たる置換生成物として正しいのはどれか？

1

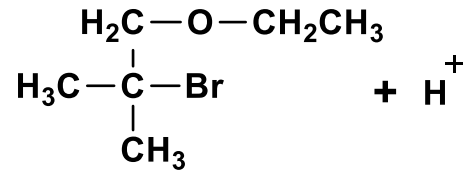


2

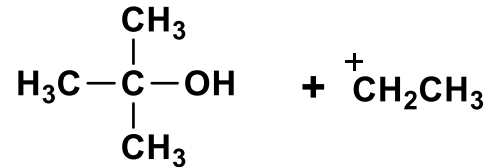


答え： 1

3



4



# 本日の内容

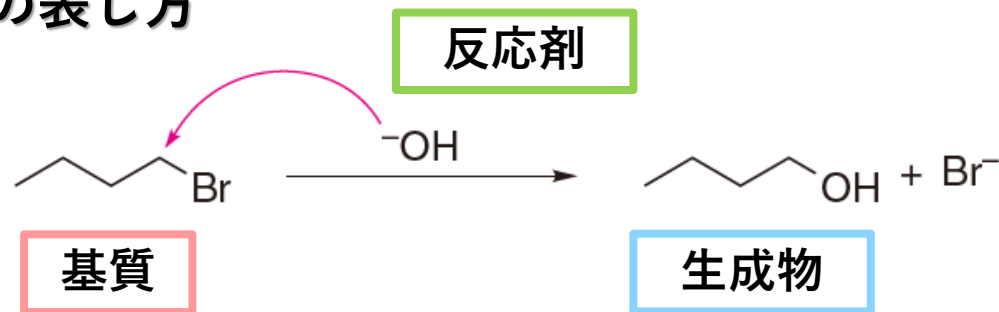
## 求電子付加反応とはどんな反応だろう？

- 復習・求電子付加反応
  - アルケンの構造と求電子剤
  - アルケンへのハロゲン化水素の付加
  - マルコフニコフ則
- 
- アルキンへのハロゲン化水素の付加
  - アルケンへのハロゲンの付加

# 求核反応と求電子反応

…反応剤がどのように基質を攻撃したか？

有機化学反応の表し方



求核剤  
= 電子が豊富



$E^+$  電子が不足している  
部位をもつ



求核反応

求電子剤  
= 電子が不足



== 電子が豊富な  
部位をもつ



求電子反応



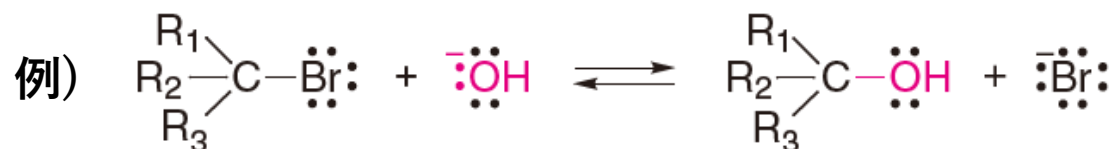
# 置換反応と付加(脱離)反応

…反応の前後でどのような変化が起こったか？

## 置換反応



AとBが置き換わる反応

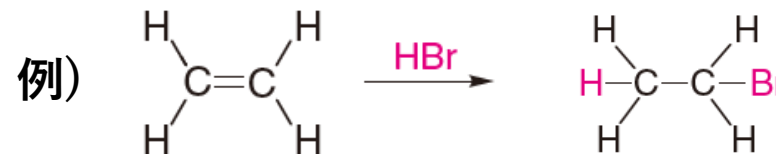


## 付加(脱離)反応

不飽和結合にAとBがくっつく

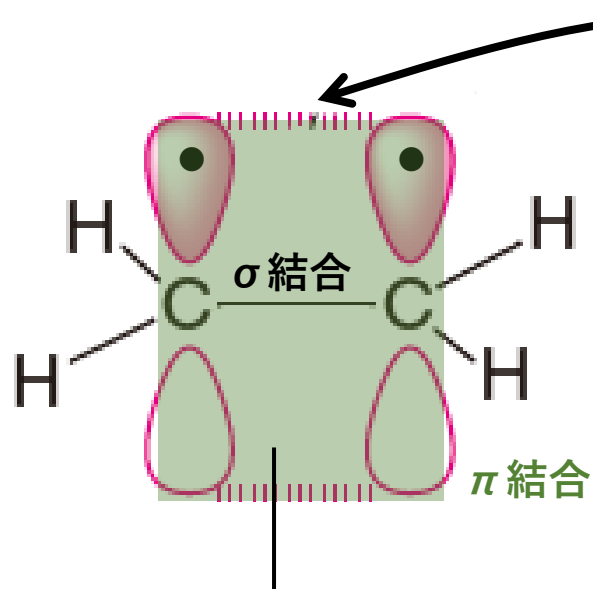


AとBが外れて不飽和結合ができる



# アルケンの構造と求電子剤

アルケンの二重結合は  
 $\sigma$ 結合1本と  
 $\pi$ 結合1本で  
できている



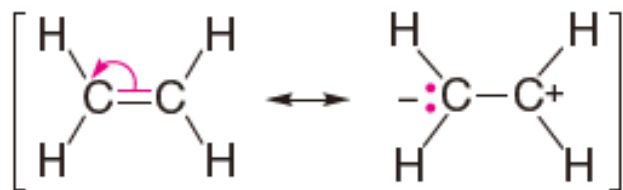
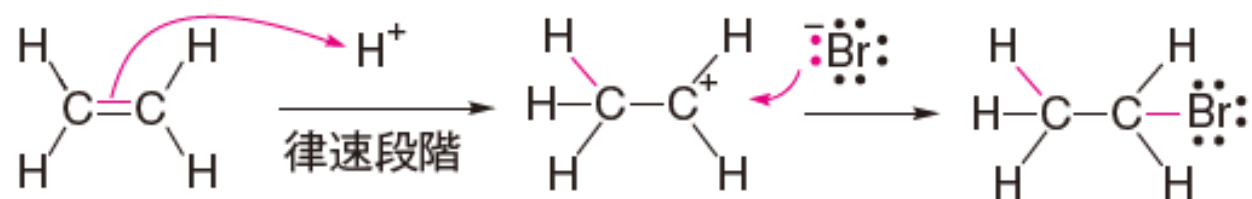
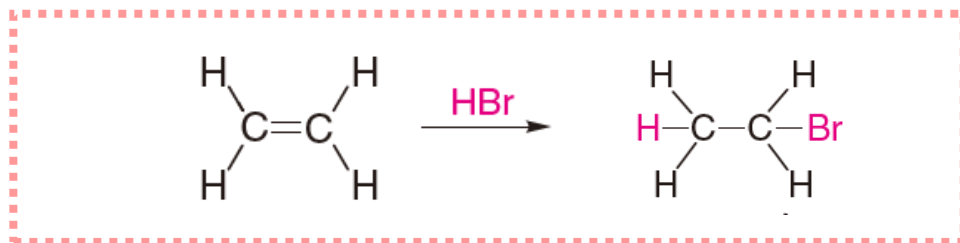
$\pi$ 結合の電子が  
広がって分布している

||  
電子が豊富

$\text{E}^+$   
求電子剤  
||  
電子が不足

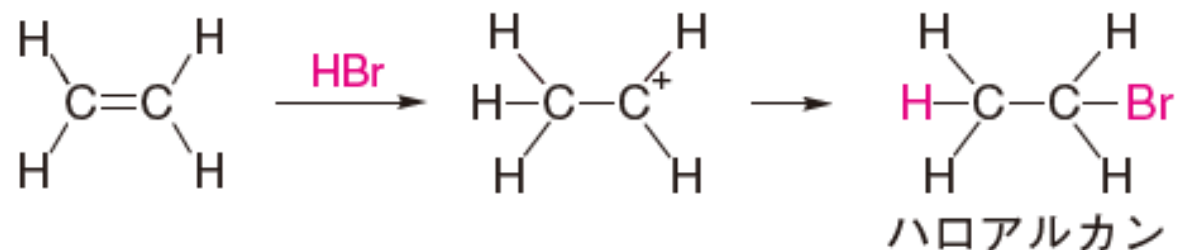
不飽和結合は、 $\pi$ 電子が広がって分布しているため、  
求電子剤の攻撃を受けやすい

# 求電子付加反応：アルケンへのハロゲン化水素の付加

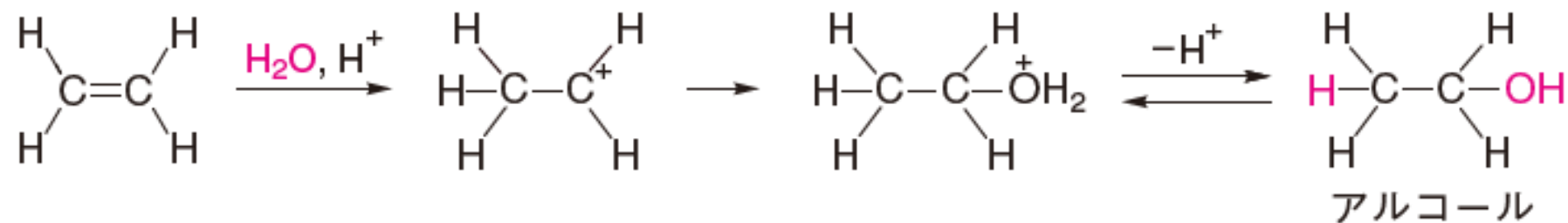


# いろいろな求電子付加反応

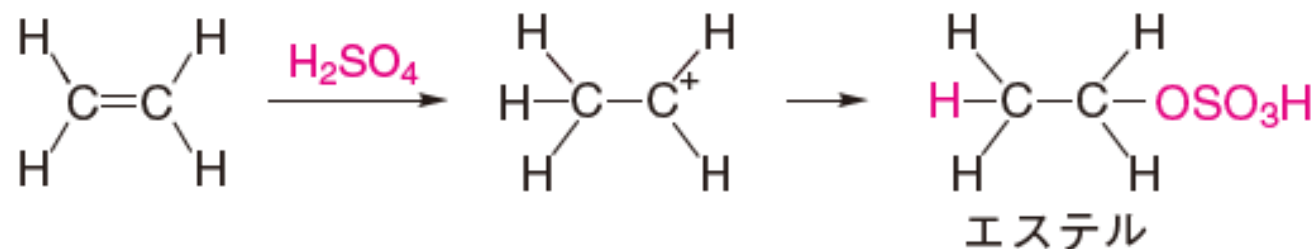
(a) ハロゲン化水素の付加



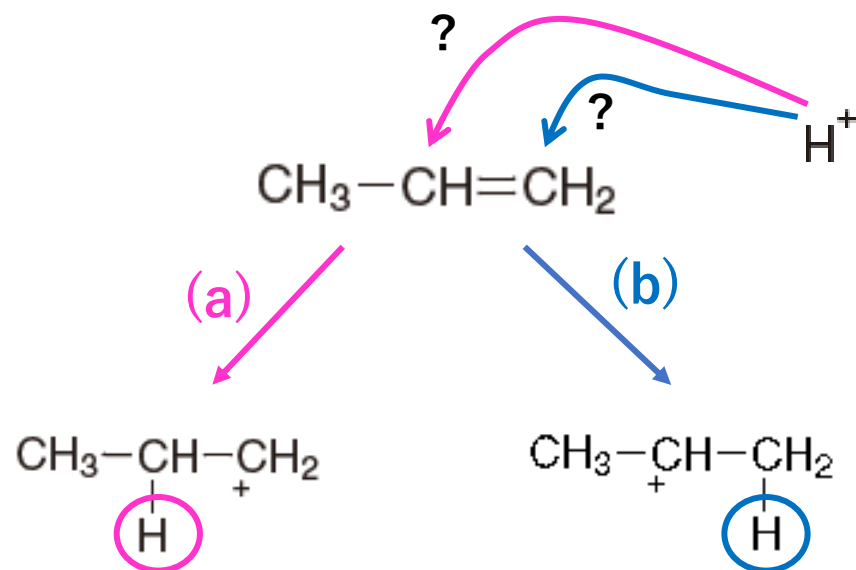
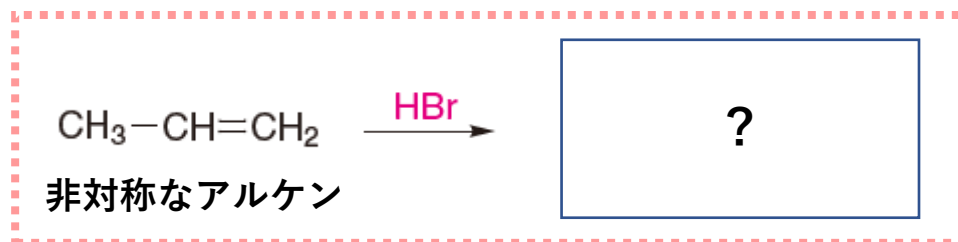
(b) 水の付加



(c) 酸の付加



# マルコフニコフ則とは



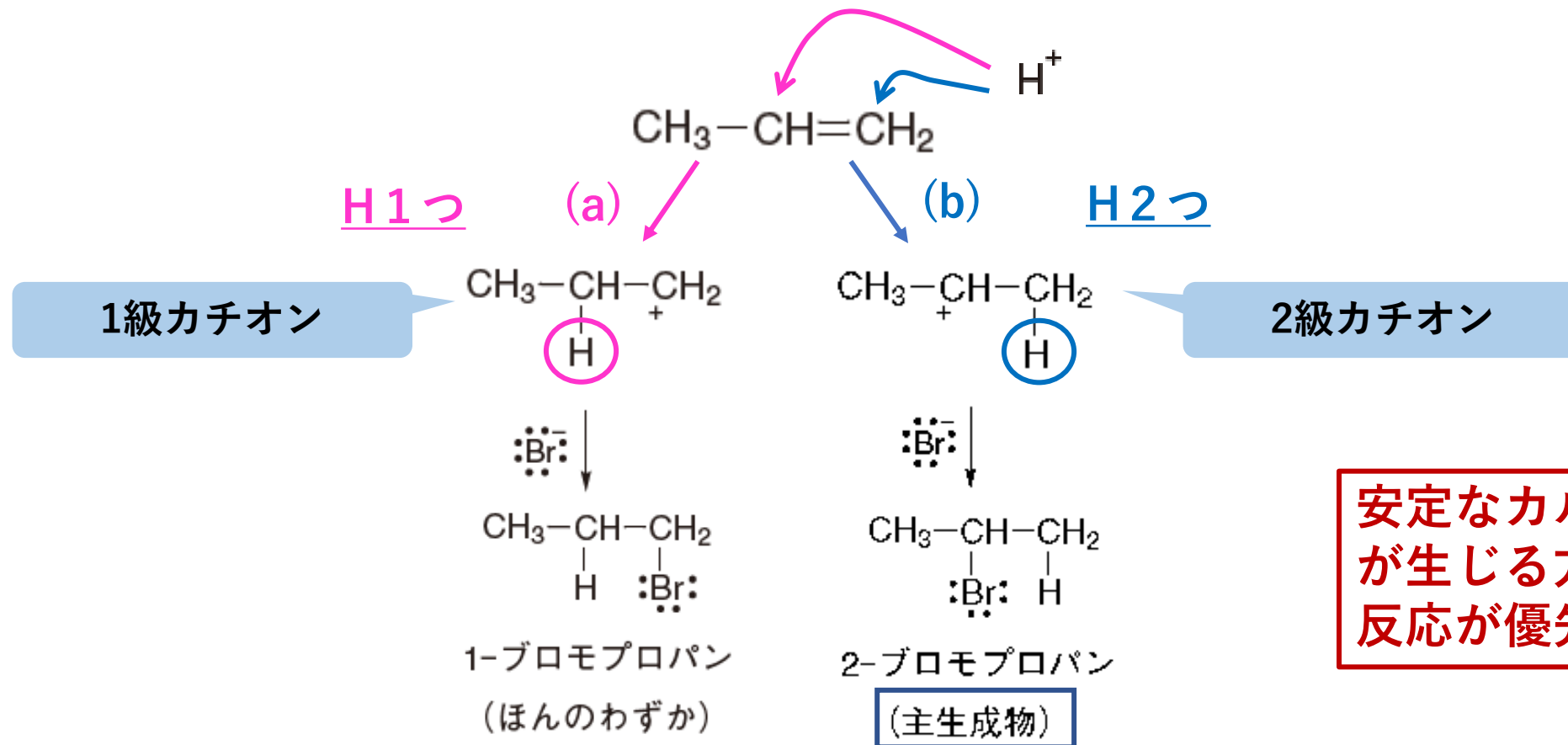
水素イオンは(a),(b)どちらの炭素にくっつくだろうか？

→ **マルコフニコフ則**で求電子付加反応の生成物がわかる

# マルコフニコフ則とは

## マルコフニコフ則とは…

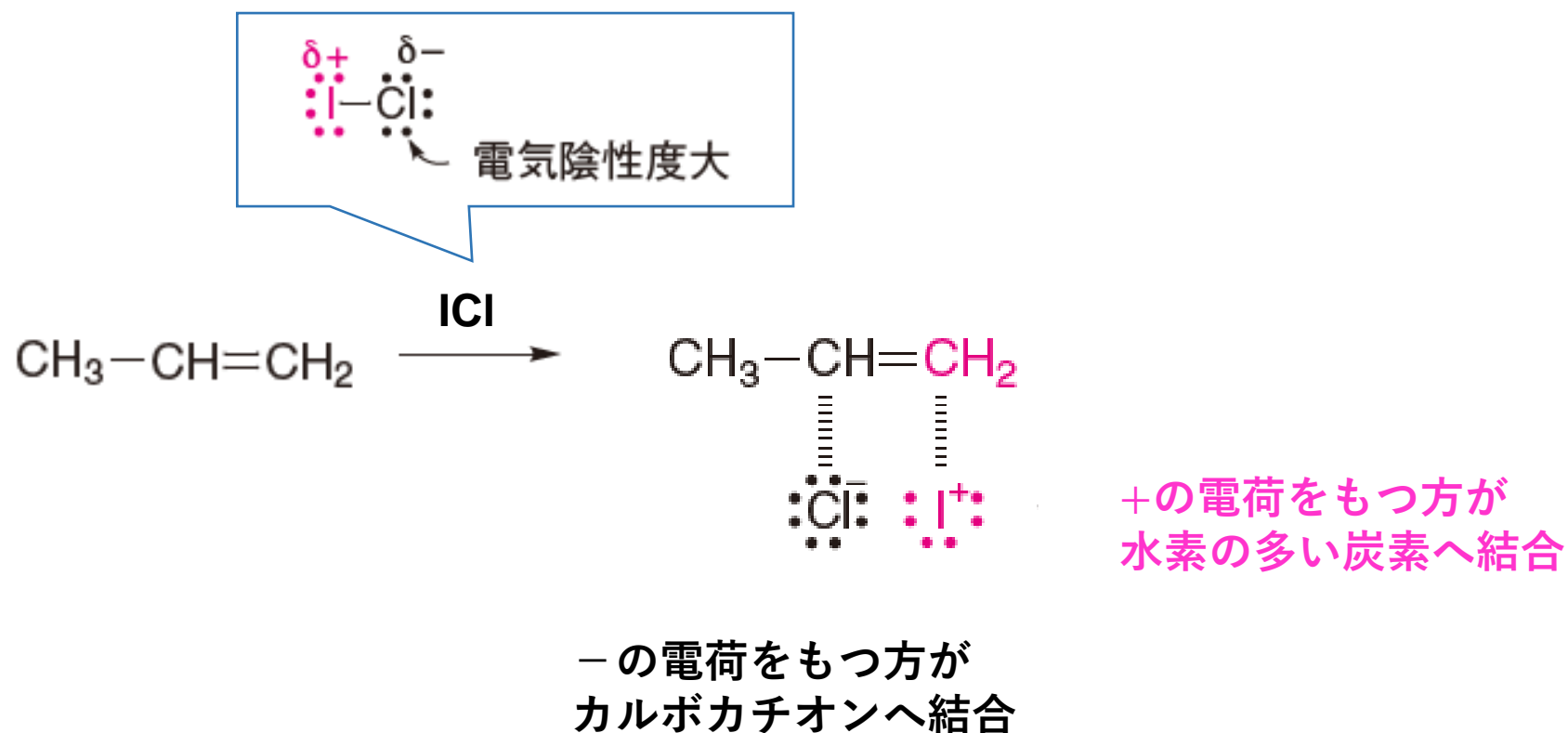
二重結合にハロゲン化水素が付加するとき、  
水素イオンは、より多くの水素が付いている方の炭素に結合する



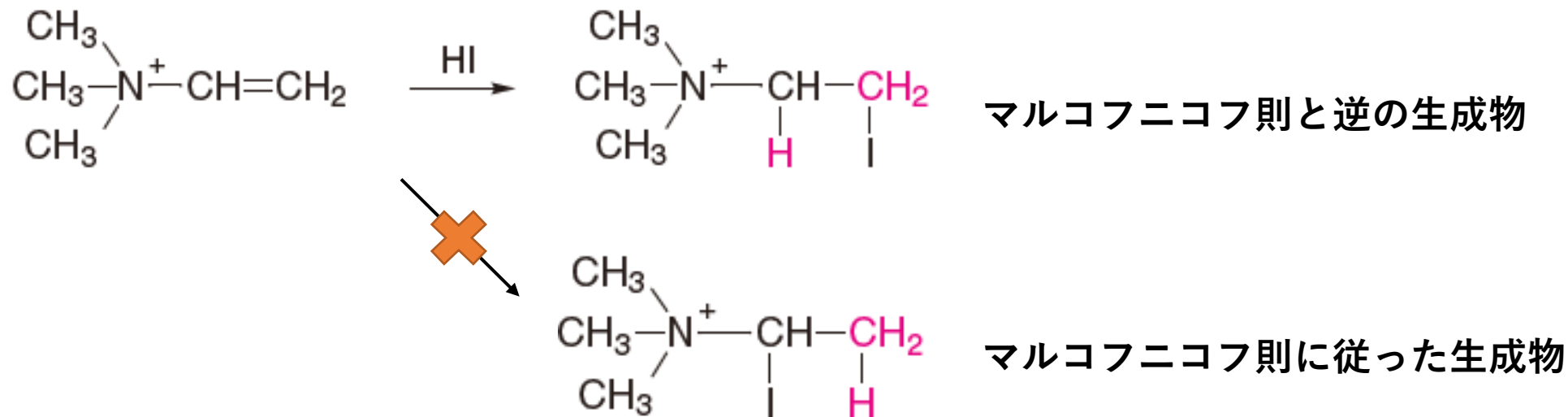
安定なカルボカチオン  
が生じる方に  
反応が優先的に進む！

# マルコフニコフ則

ハロゲン化水素以外にも、マルコフニコフ則は適用できる

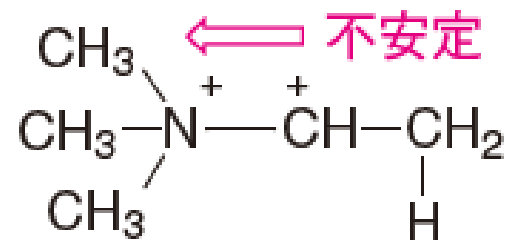


# 発展：マルコフニコフ則の例外



なぜだろう…??

マルコフニコフ則に従って水素イオンが付加すると、  
 +に荷電した窒素の横にカルボカチオンができるこ  
 となる。  
 電子不足の窒素の隣でさらに電子不足のカチオンが  
 生じるのはとても不安定となり、起きにくい。



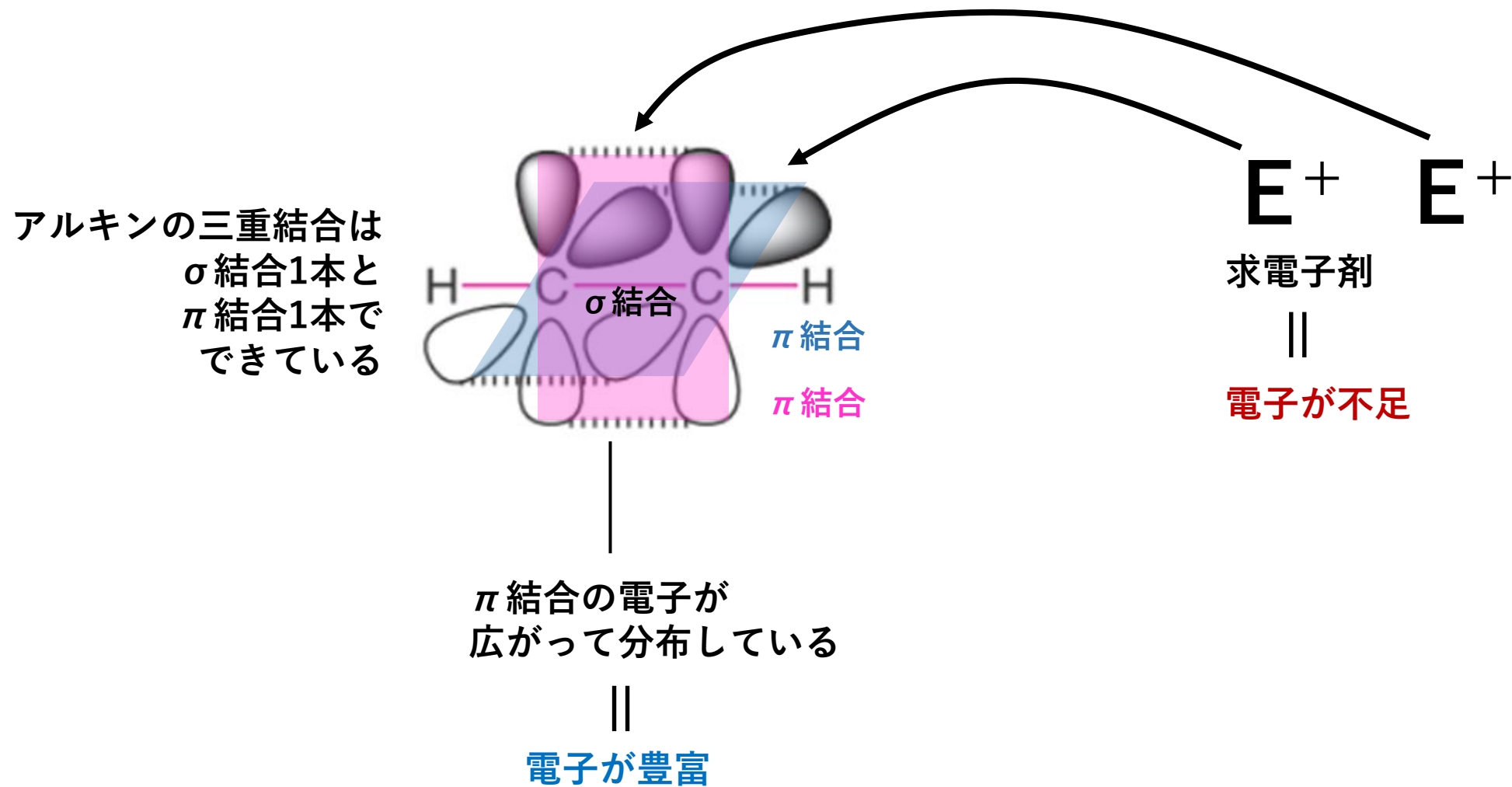


# 本日の内容

## 求電子付加反応とはどんな反応だろう？

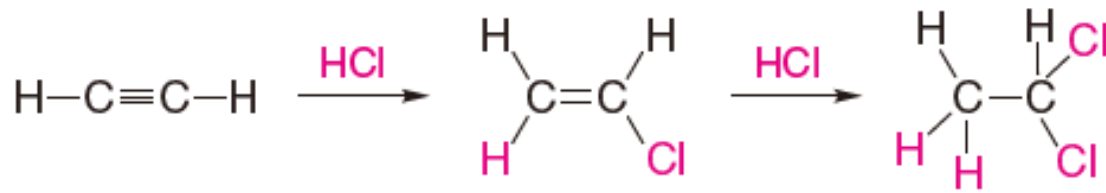
- 復習・求電子付加反応
  - アルケンの構造と求電子剤
  - アルケンへのハロゲン化水素の付加
  - マルコフニコフ則
- 
- アルキンへのハロゲン化水素の付加
  - アルケンへのハロゲンの付加

# アルキンと求核付加反応



→ アルキンでも  $\pi$  結合 に対して求電子付加反応が起きる

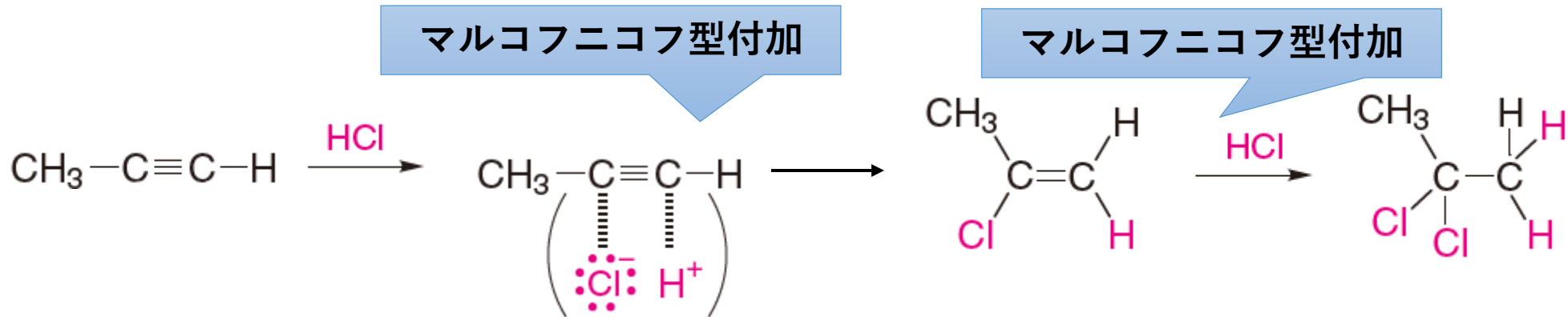
# アルキンへのハロゲン化水素の付加



ハロゲン化水素  
が2回付加する

1段階目：  
アルキン→アルケン

2段階目：  
アルケン→アルカン



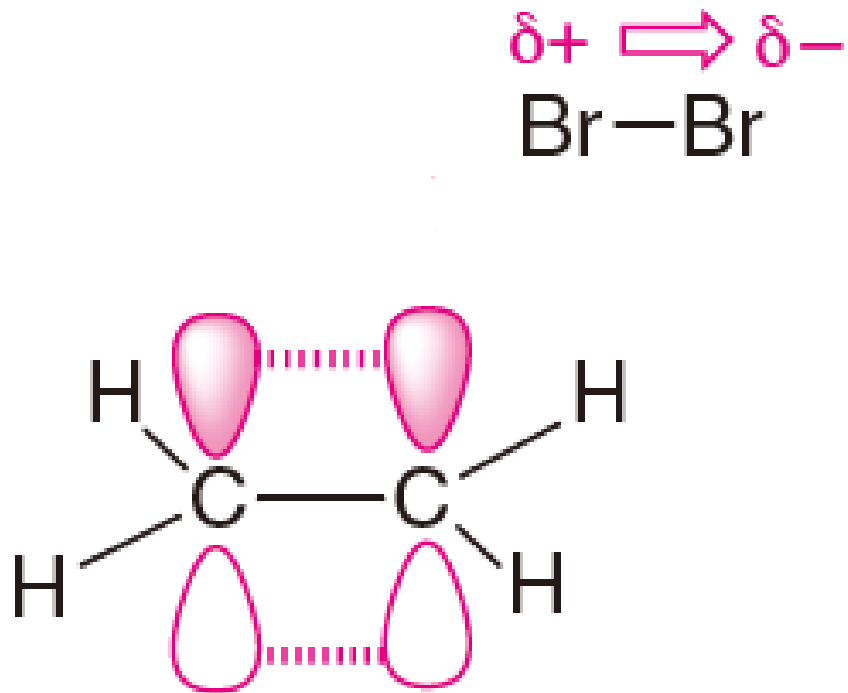
→アルキンでも **マルコフニコフ則** が成り立つ

# 本日の内容

## 求電子付加反応とはどんな反応だろう？

- 復習・求電子付加反応
  - アルケンの構造と求電子剤
  - アルケンへのハロゲン化水素の付加
  - マルコフニコフ則
- 
- アルキンへのハロゲン化水素の付加
  - アルケンへのハロゲンの付加

# アルケンへのハロゲンの付加



Br—Brは本来、無極性分子

Br—Brがアルケンの $\pi$ 電子に近づくと…

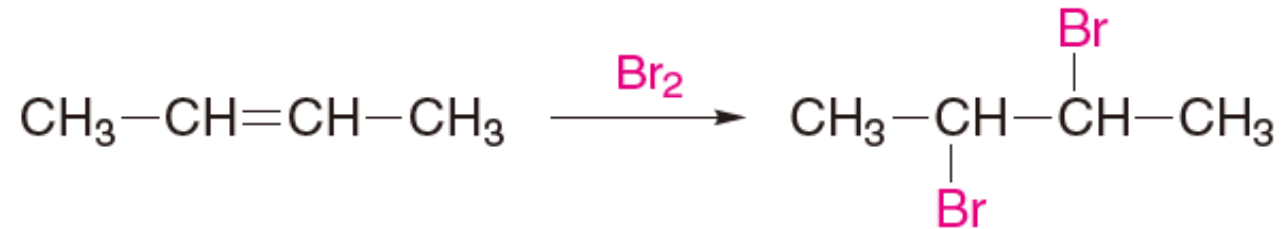
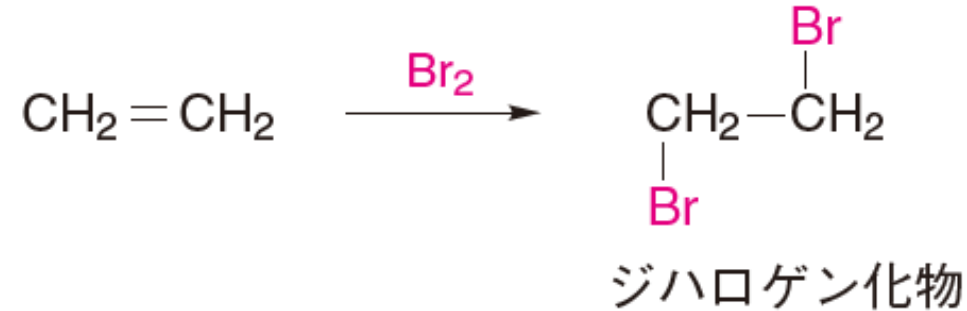


$\pi$ 電子に近い方のBrが $\delta+$ の電荷、  
 $\pi$ 電子に遠い方のBrが $\delta-$ の電荷を帯びる



アルケンとハロゲン化水素の時と同様に  
**求電子付加反応が起こる！**

## アルケンへのハロゲンの付加

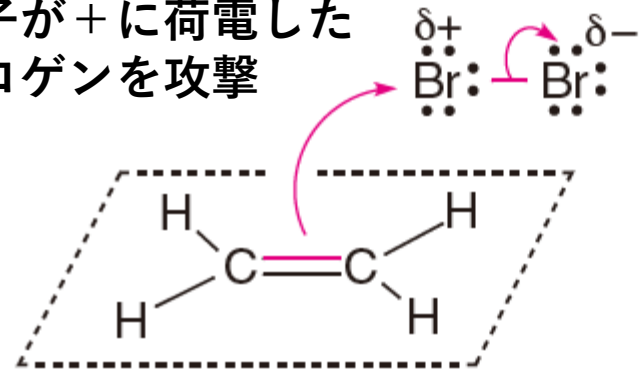


ハロゲンの付加では、**反対向き**にハロゲン原子が入る

# アルケンへのハロゲンの付加

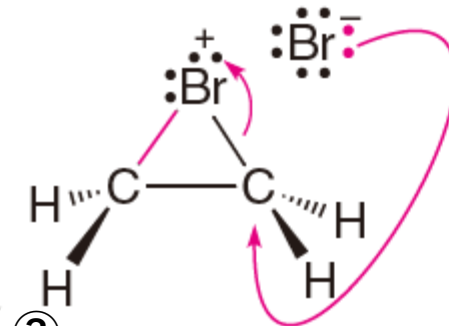
①

電子が+に荷電したハロゲンを攻撃



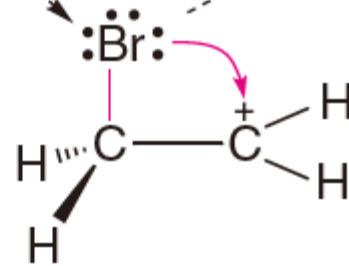
④※

臭化物イオンが背面攻撃



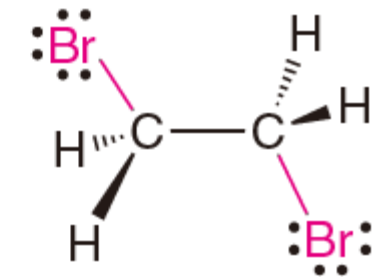
③

三員環ハロニウムイオン中間体



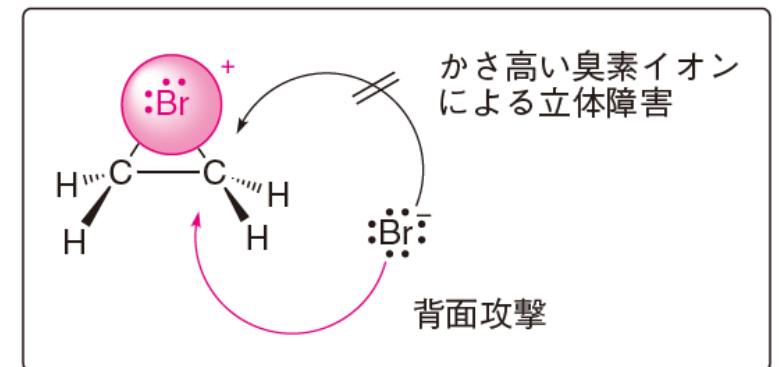
②

ハロゲン付加後、カルボカチオンが生じるが、ハロゲンの電子がさらにカチオンへ攻撃する



トランス型付加物

※



# 本日のまとめ

- ・ 求電子付加反応では、**電子不足である求電子剤**が基質の電子豊富な部分をと反応する。
- ・  $\pi$  結合では**電子は広がって分布**しており、求電子剤による反応を受けやすい。
- ・ アルケンへのハロゲン化水素の付加では、まず**水素イオン**が付加し、そのあとで**ハロゲン化物イオン**が付加する。
- ・ 水素イオンの付加は、基本的に**マルコフニコフ則**に従い、**水素が多くついている方の炭素**に水素イオンが結合する。
- ・ アルキンへのハロゲン化水素を反応させると付加反応が2段階で起こる。
- ・ アルケンへのハロゲン付加では、ジハロゲン化物が生成する。
- ・ アルケンへのハロゲン付加では、互いに**逆方向**からハロゲン原子が付加する。  
(**トランス**型の付加物を生じる)