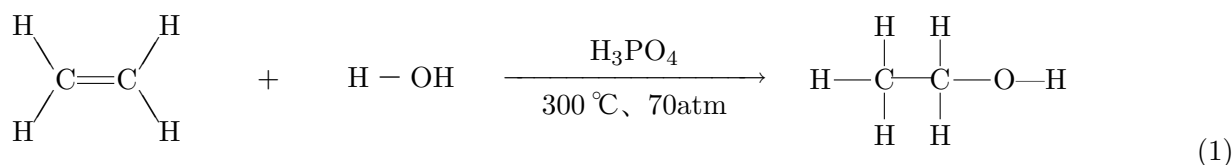


アルケンに対する水の付加反応

哲猫

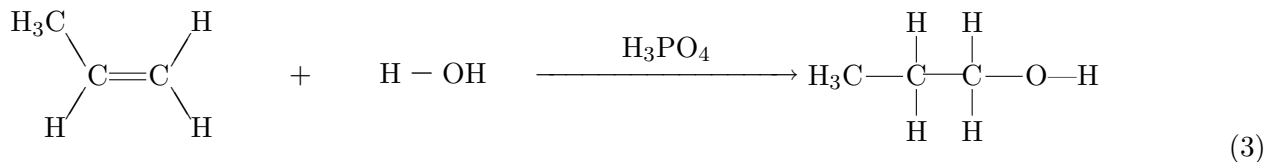
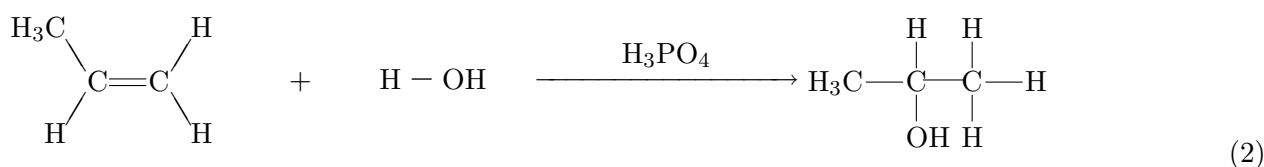
2007年7月29日

アルケンのC=C結合にプロトン触媒を使って水を付加するとアルコールが生成する。例えば、エチレンに水を付加すると、(1)式で示したようにエタノールが生成する。

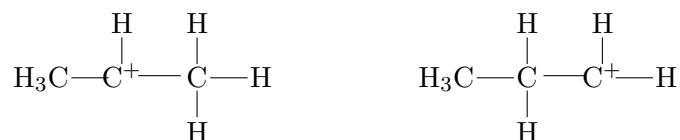


因みに、(1)式の反応は、親電子付加反応と呼ばれる反応で、最初にエチレンにプロトンが付加して、 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+-\text{H}_2$ が生成し、この正の電荷を持ったC原子に対して、 H_2O のO原子が結びつき、水分子からプロトンが離れていくことで、エタノールが生成する。

では、プロピレンに、同じ親電子付加反応を利用して、水を反応させると何ができるであろうか。この場合は、可能性としては2通り考えられる。それは、(2)式で示されるように、2-プロパノールが生成するか、(3)式で示されるように、1-プロパノールが生成するかである。



どちらの反応がより起こりやすいかは、反応中間体(プロトン付加生成物)のどちらが安定かを考えればよい。(2)式の反応中間体と(3)式の反応中間体は



であるが、アルキル基の誘起効果(電子供与性)により、左側のカルボカチオンが安定になる。何故ならば、左側のカルボカチオンの正電荷は2つのメチル基によって正電荷の非局在化が促進されるが、右側のカルボカチオンの正電荷は1つのエチル基によってしか正電荷の非局在化は促進されないためである。尚、アルキル基の誘起効果の大きさはメチル基でもエチル基でも殆ど変わらない。従って、プロピレンにプロトン触媒を使って水を付加すると、(2)式で示される反応が、(3)式で示される反応よりも優位になるので、主に2-プロパノールが生成し、1-プロパノールは少しだけしか生成しない。

このことは、一般のアルケンに対する親電子付加反応を利用した水の付加反応にも適用できる。即ち、(4)式で示したように、アルケンに対する水の親電子付加反応では、結合しているH原子数の少ない方にヒドロキシ基が主に付加することになるのである。このことは、マルコニコフによって経験則として

打ち立てられたので、マルコフニコフ則などと呼ばれているが、以上のように有機電子論で上手く説明できる。

