

### 3640. 付加反応

分子に原子または原子団がそのまま（その一部を失うことなく）付加する反応を**付加反応（addition reaction）**といいます。付加反応には、求電子付加反応、求核付加反応、ラジカル付加反応があります。（ラジカル付加反応はここでは扱いません。また、 $H_2$ の付加は酸化・還元反応の項に分類しました。）

#### 脂肪族求電子付加反応

カチオンあるいは正電荷を帯びた原子または原子団（求電子試薬）が分子に付加する反応を**求電子付加反応（electrophilic addition reaction）**といいます。求電子付加反応に脱離反応を伴えば、求電子置換反応となり芳香族化合物の主な反応です（求電子置換反応は前述の芳香族求電子置換反応を参照（3540））。

求電子試薬として典型的な例はハロゲン分子（ $X_2$ ）、ハロゲン化水素（ $HX$ ）、水（ $H_2O$ ）、ボラン（ $BH_3$ ）、プロトン（ $H^+$ ）、カルベン（ $CH_2$ ）などです。求電子試薬を受ける分子は不飽和結合を持つアルケン、アルキン、芳香族化合物などです。図1に、二重結合へのハロゲンの付加反応の例と反応機構を示します。

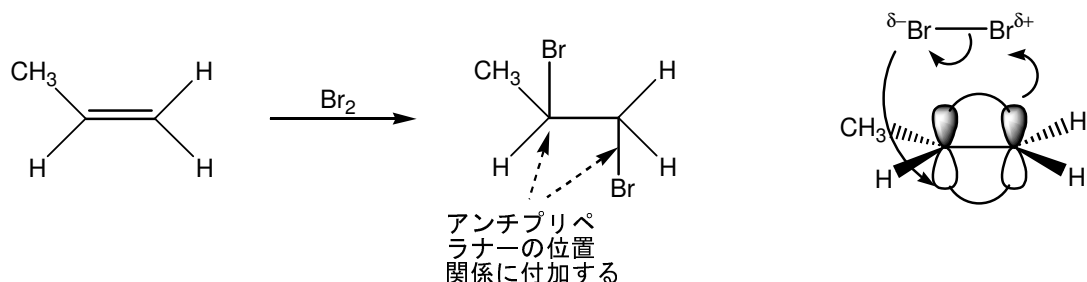


図1. ハロゲン分子の求電子付加反応. (1)  $Br_2$ は分極し、瞬間的に  $Br^+$ と  $Br^-$ が生成する. (2)  $Br^+$ が二重結合の  $\pi$ 電子を攻撃する. (3) そのとき生成するアルキルカチオンがより安定になる炭素に付加する. (4) 生成した  $Br^-$ はもう一方の炭素の反対側（アンチプリペラナーの位置）へ付加する.

図2の例は、二重結合への  $HX$ の付加反応の反応機構です.

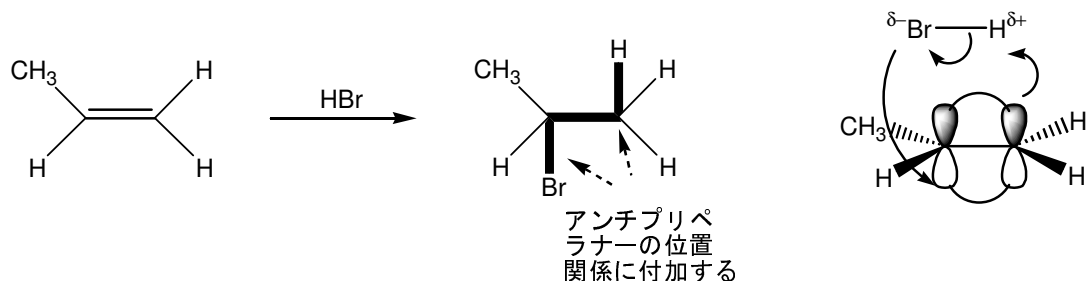


図2.  $HBr$ 分子の求電子付加反応. 反応機構は  $Br_2$ 付加と同じように進む. すなわち, (1)  $HBr$ は  $Br^{\delta-}-H^{\delta+}$ の形に分極する. (2)  $H^+$ が二重結合の  $\pi$ 電子を攻撃する. (3) そ

のとき生成するアルキルカチオンがより安定になる炭素に付加する．これを**マルコフニコフ (Markovnikov) 則**という．(4) 生成した  $\text{Br}^-$  はもう一方の炭素の反対側 (アンチプリプラナーの位置) へ付加する．

酸の存在下  $\text{H}_2\text{O}$  は二重結合へ付加してアルコールを与えます．

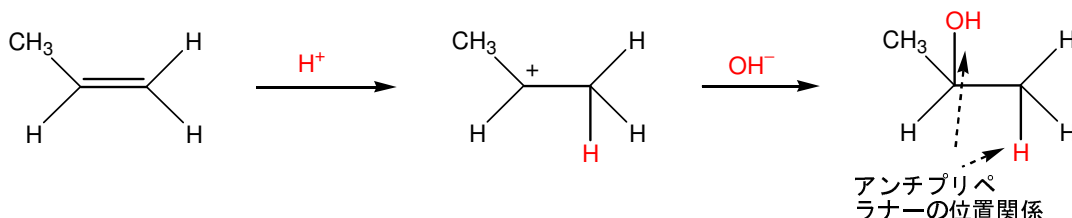


図 3.  $\text{H}_2\text{O}$  分子の求電子付加反応．(1)  $\text{H}^+$  が二重結合の炭素を攻撃する． $\text{H}^+$  は生成するカルボカチオンがより安定となる炭素に付する．(2) カルボカチオンに  $\text{OH}^-$  が付加する．付加はマルコフニコフ則に従い，はじめに付加した  $\text{H}$  と  $\text{OH}$  はアンチプリペラナーの配位である．

$\text{BH}_3$  は，二重結合へ 3 分子まで付加します． $\text{BH}_3$  はジボラン ( $(\text{BH}_3)_2$ ) として存在しますが，二重結合に付加するときには  $\text{BH}_3$  として反応します． $\text{BH}_3$  と二重結合の付加反応を**ヒドロホウ素化 (hydroboration)** といいます． $\text{BH}_3$  は分子ですが， $\text{B}$  と  $\text{H}$  との結合は  $sp^2-1s$  であるため， $\text{B}$  は空の  $2p$  軌道を持っています．その空軌道が正イオンの役割をします．

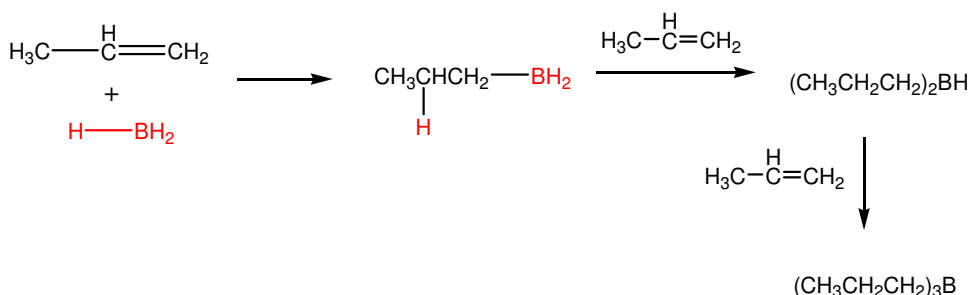


図 4. ヒドロホウ素化反応 (hydroboration)．

二重結合の  $\pi$  電子が  $\text{B}$  は空の  $2p$  軌道へ流れる形で付加しますので，この反応は求電子付加反応に分類されます．さらに，二重結合に  $\text{BH}_3$  が付加するとき，カルボカチオンが安定となる  $\text{A}$  が優先します．

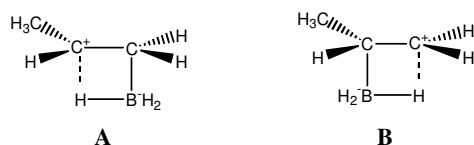


図 5.  $\text{BH}_3$  と二重結合との結合の方向． $\text{A}$  の形で結合すると第二級のカルボカチオン生成し  $\text{B}$  より安定である．

$\text{BH}_3$  の付加でできるヒドロホウ素化合物は  $\text{H}_2\text{O}_2-\text{NaOH}$  で処理すると C-B 結合が C-OH に酸化されます。この方法は結果的に C=C に  $\text{H}_2\text{O}$  を付加する反応となります。この反応で結果的に、C=C に  $\text{H}_2\text{O}$  が反（逆）Markovnikov の形で付加することに注意してください。

### 芳香族求電子付加反応

芳香族求電子付加反応はほとんどありません。つまり、芳香族化合物は  $\pi$  電子が豊富にあるため、求電子付加反応を起こしますが、直ちに  $\text{H}^+$  の脱離が起こるため、求電子置換反応となります。 $\text{H}^+$  の脱離は、脱離によって安定な芳香族化合物に戻るためで容易に起こる反応です。