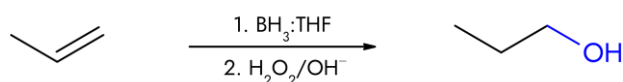


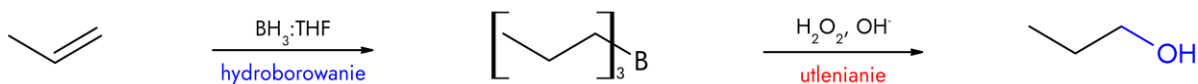
Synteza alkoholi z alkenów w reakcji hydroboowania-utleniania niezgodna z regułą Markownikowa

Borowodór naturalnie występuje jako dimer o wzorze B_2H_6 , jednak w reakcjach z alkenami zachowuje się tak, jakby miał strukturę monomeru $[BH_3]$, dlatego często właśnie w takiej formie przedstawia się go w schematach reakcji. Ze względu na większą elektroujemność wodoru, wiązanie B-H jest spolaryzowane w jego kierunku, co nadaje atomowi wodoru właściwości zbliżone do anionu wodorkowego ($H^{\delta-}$). Jednocześnie atom boru, posiadający wolny orbital p, pełni rolę elektrofilu ($B^{\delta+}$). Schemat reakcji hydroborowania alkenów połączonej z utlenianiem powstałego trialkiloboranu przedstawiono poniżej:



Rysunek 1. Schemat reakcji hydroborowania alkenu za pomocą kompleksu $BH_3:THF$ w wyniku której powstaje trialkiloboran, połączonej z jego utlenianiem za pomocą H_2O_2 w środowisku zasadowym. Produkt reakcji, alkohol, jest niezgodny z regułą Markownikowa.

Rozpisując schemat każdej z zachodzących reakcji kolejno, możemy zapisać:

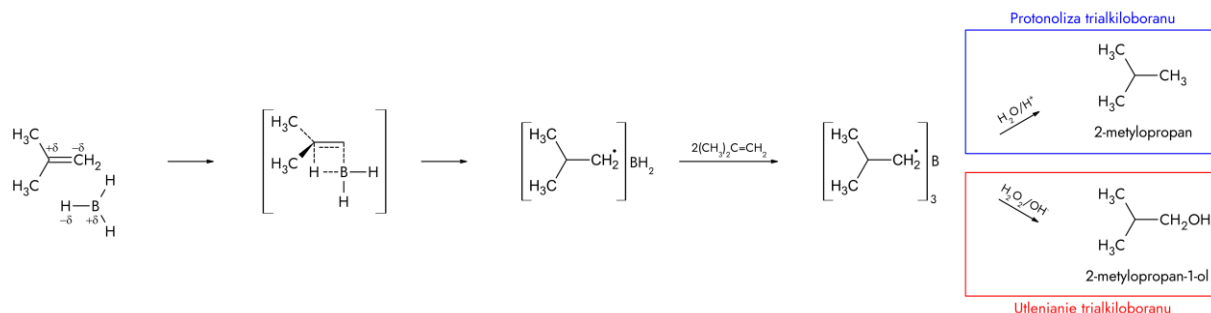


W alkenach niesymetrycznie podstawionych obecność grup alkilowych wpływa na rozkład elektronów w wiązaniu podwójnym - staje się ono spolaryzowane, przy czym ładunek ujemny skupia się na mniej podstawionym atomie węgla. Z tego powodu cząsteczka borowodoru przyłącza się w taki sposób, że atom wodoru trafia do bardziej podstawionego atomu węgla, a atom boru do mniej podstawionego. Reakcja ta zachodzi jednocześnie i po jednej stronie płaszczyzny cząsteczki, co nadaje jej charakter *syn*-addycyjny. Jest to proces zarówno regioselektywny, jak i stereoselektywny.

W wyniku tej addycji powstaje trialkiloboran, który można dalej przekształcić: po hydrolizie w środowisku kwaśnym daje alkan, a po utlenieniu nadtlakiem wodoru w środowisku zasadowym – alkohol. Ten ostatni etap jest szczególnie istotny syntetycznie, ponieważ prowadzi do alkoholu,

Hydroborowanie-utlenianie

jakiego nie da się otrzymać przez zwykłe przyłączenie wody do wiązania podwójnego zgodnie z regułą Markownikowa. Co ważne, konfiguracja przestrzenna podstawników w trialkilboranie nie ulega zmianie podczas utleniania (Rys. 2).



Rysunek 2. Schemat mechanizmu reakcji alkilowania alkenów, prowadzący do trialkilboranu. Powstały produkt, trialkilboran) ww. reakcji może być następnie przekształcany do alkoholu (utlenianie) lub alkanu (protonoliza)

Podsumowanie

Borowodór, mimo że występuje jako dimer, w reakcjach addycji do alkenów działa jak monomer $[\text{BH}_3]$. Addycja do niesymetrycznych alkenów jest regio- i stereoselektywna - wodór trafia do bardziej podstawionego atomu węgla, a bor do mniej podstawionego. Produkt - trialkilboran - można utlenić do alkoholu, który odpowiada efektowi nie-Markownikowskiego, bez zmiany konfiguracji przestrzennej.