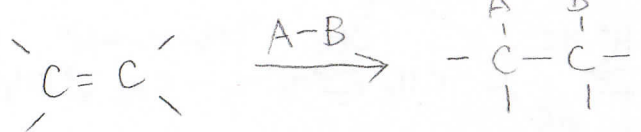


アルケンの反応 part1

★二重結合への付加の熱力学

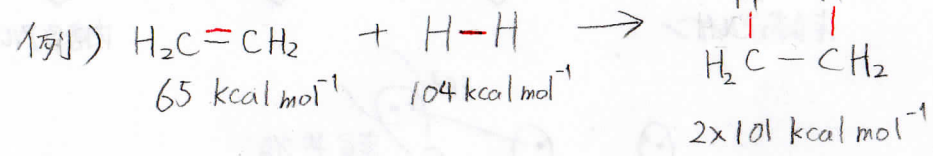


- π結合の解離
- A-B の解離
- C-A, C-B の形成

$$\Delta H^\circ = (DH_{\pi}^\circ + DH_{A-B}^\circ) - (DH_{C-A}^\circ + DH_{C-B}^\circ)$$

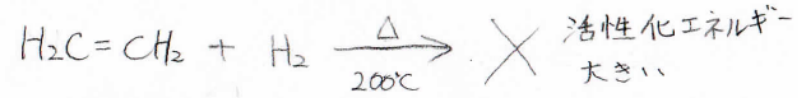
$\Delta H^\circ < 0$ 発熱反応

(安定な付加生成物生じる)



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ / \text{kcal mol}^{-1} &= 65 + 104 - 2 \times 101 \\ &= -33 \\ &< 0 \end{aligned}$$

★触媒を用いる触媒反応



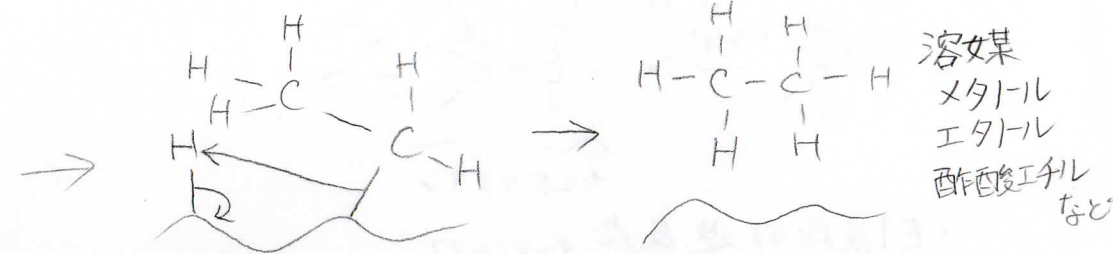
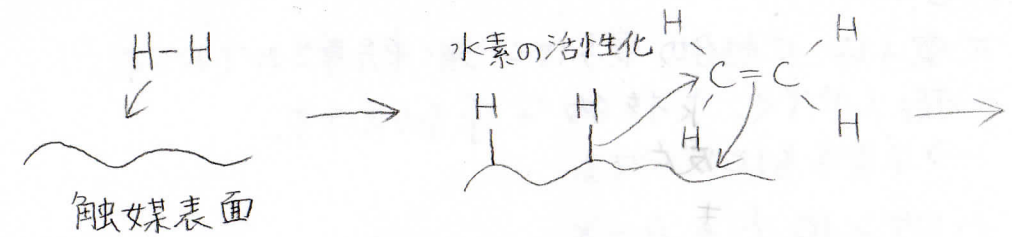
多くの場合、不均一触媒が用いられる

Pd-C (炭素上にパラジウムを分散)

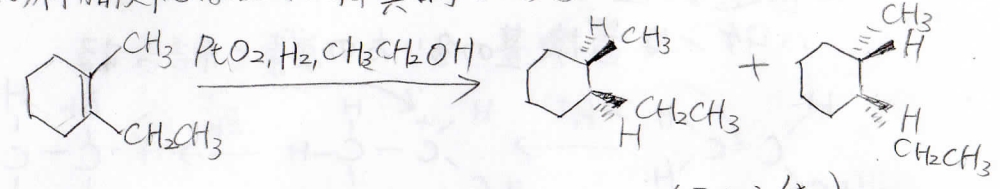
Adams 触媒 (酸化白金を水素共存下でコロイド状の白金に変換)

Raney ニッケル (Ra-Ni, ニッケルを細かく分散)

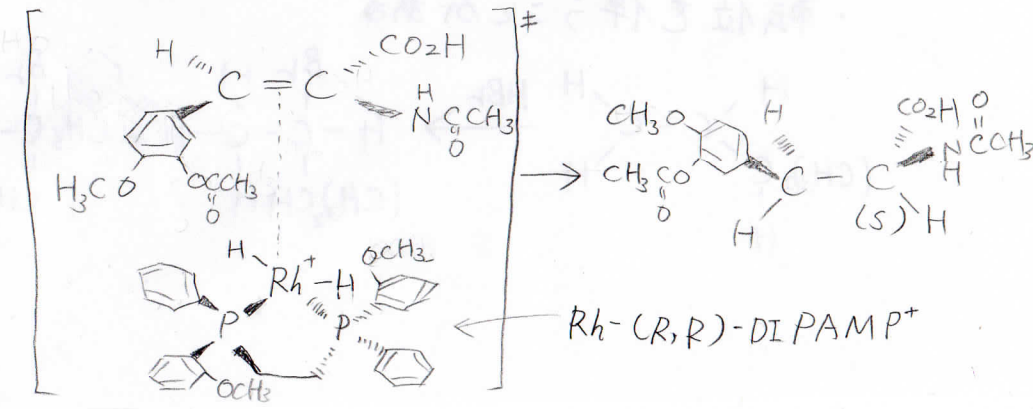
触媒作用



この付加反応は立体特異的である



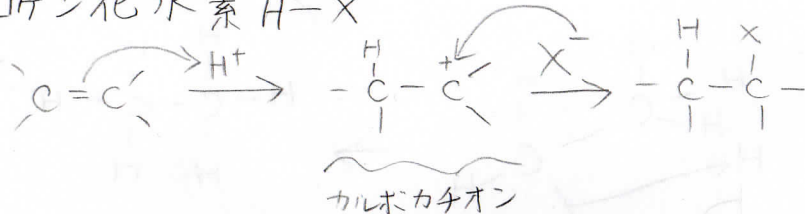
キラルな触媒を使うと、エナンチオ選択的な水素化(不斉水素化)もできる,



☆ 求電子付加反応

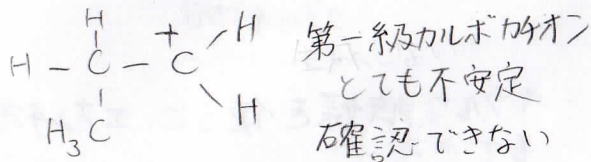
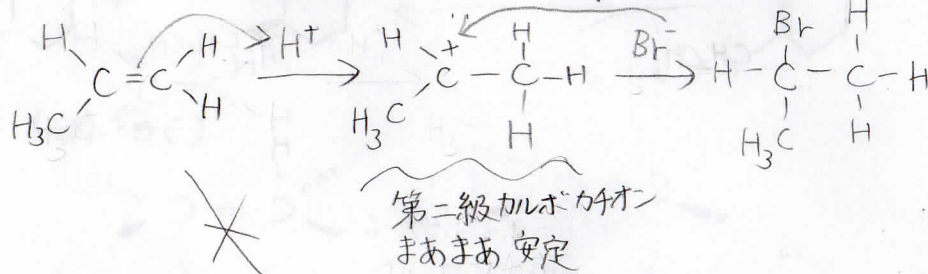
π電子は、σ結合の電子ほど強く束縛されておらず、
分極しやすく、求核的な挙動を示す。
→ 求電子剤と反応する

○ ハロゲン化水素 H-X

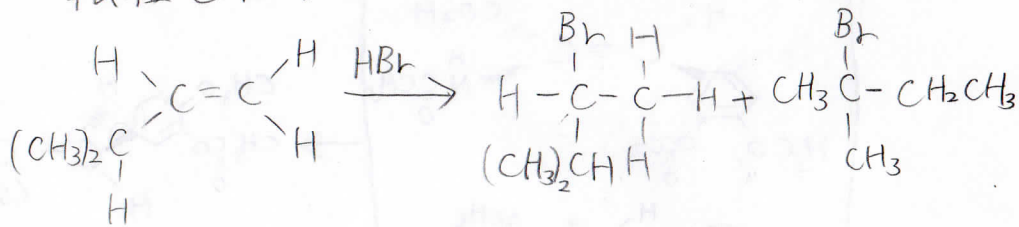


- ・ E1反応の逆反応 マルコフニコフ
- ・ 位置選択性はMarkovnikov則に従う

ハロゲンは置換基の多い方の炭素と結合する

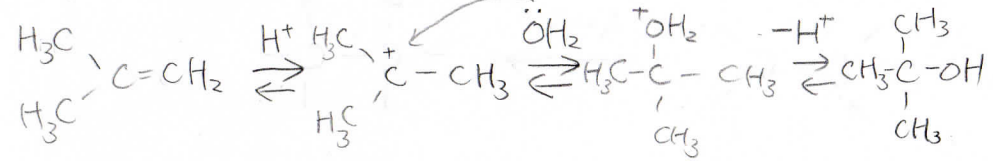


- ・ 転位を伴うことがある

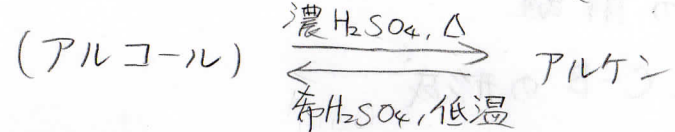


○ 求電子水素 H⁺, H₂O

すべての段階で可逆となる



- ・ 酸触媒によるアルコールのE1反応は可逆



- ・ 酸触媒により、アルケンが安定な異性体へ変換される

