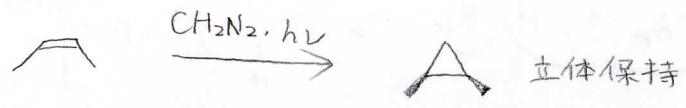
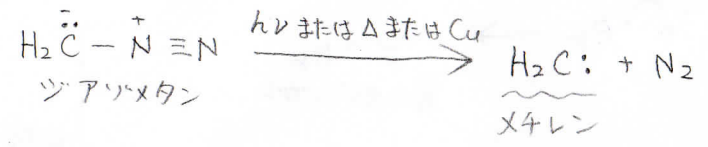


アルケンの反応 part 3

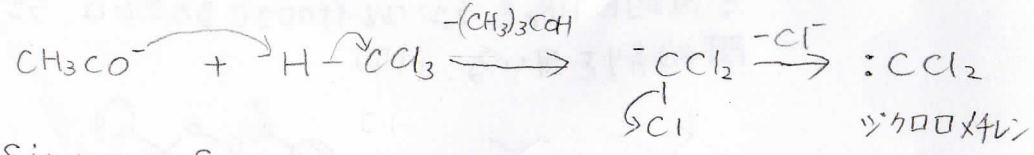
★カルベンによるシクロプロパンの合成

$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{R}$ オクテット則を満たさず、求電子剤としてはたらく



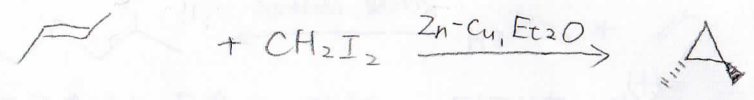
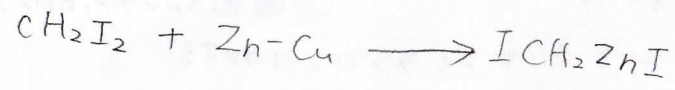
他の反応剤

• $\text{HCCl}_3, (\text{CH}_3)_3\text{CO}^- \text{Na}$



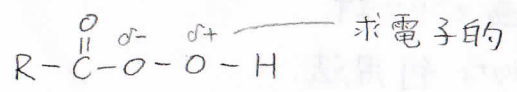
• Simmons-Smith 反応剤 ICH_2ZnI

カルベノイドの一種
カルベン様の物質

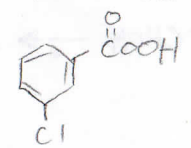


★過酸によるオキサシクロプロパンの合成 (エポキシ化)

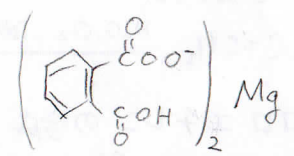
ペルオキシカルボン酸



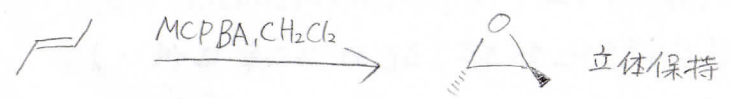
よく用いられる反応剤



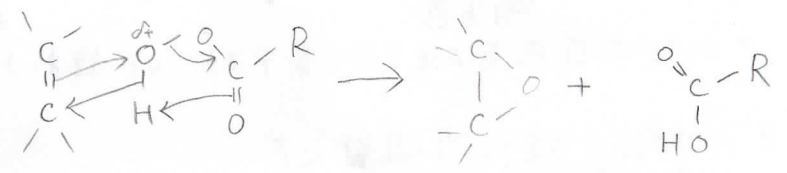
m-クロロペルオキシン安息香酸 (MCPBA)



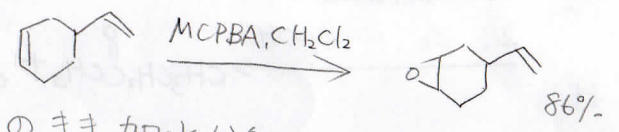
モノペルオキソフタル酸マグネシウム (MMPP) ※通常は六水和物



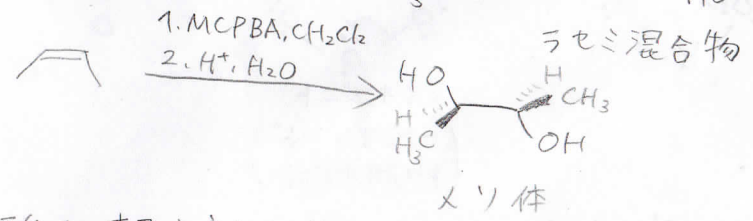
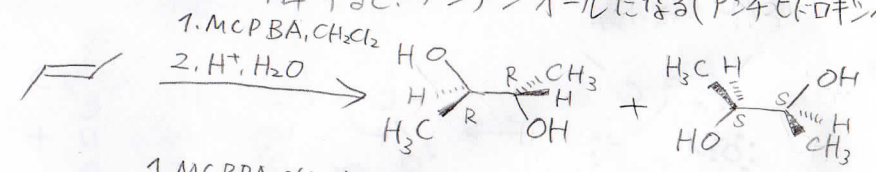
反応機構



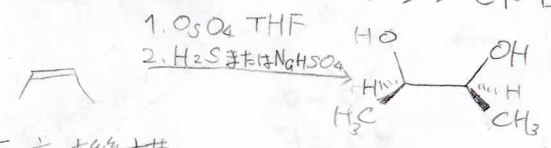
二重結合が複数ある場合、電子密度がより大きい多置換の一方が選択的に酸化される。



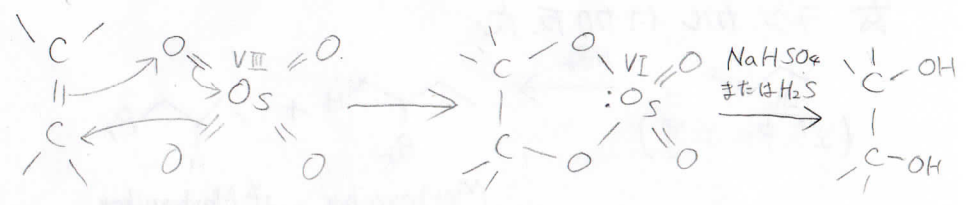
そのまま加水分解すると、ランタノールになる (ランタノ化)



★四酸化オスmiumによるシンヒドロキシ化



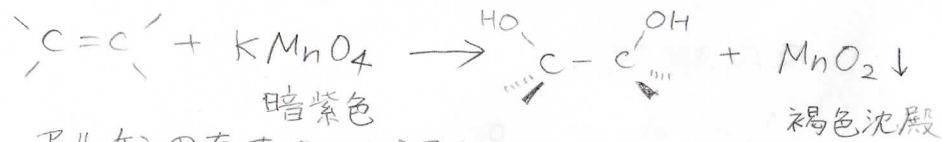
反応機構



OsO4 は高価かつ有害
H2O2 などによる再酸化で触媒量にとどめる。

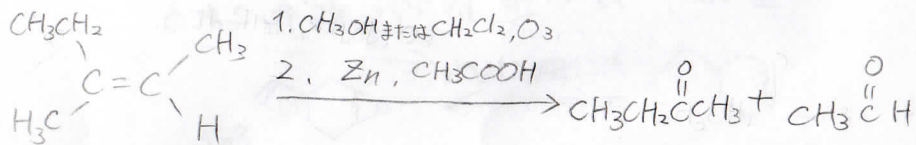
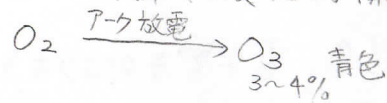
・過マンガン酸カリウムでもジヒドロキソ化はできる。

(ただし、過剰酸化が起こるため、収率は低い)

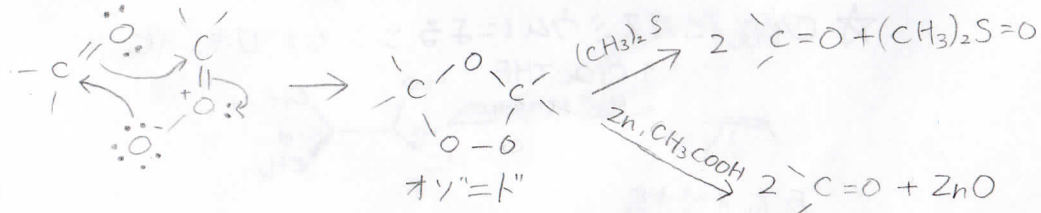
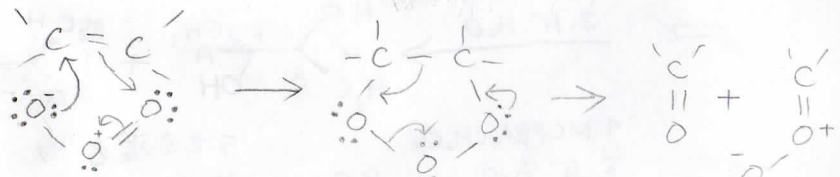


アルケンが存在を確認するテストとして行われる。

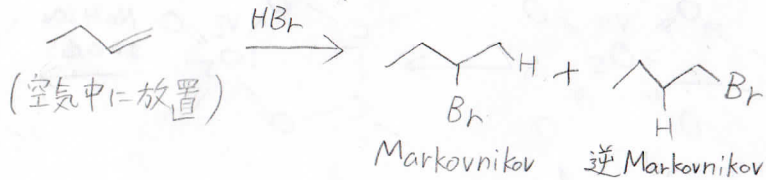
☆ オゾン分解 (酸化裂開反応)



反応機構

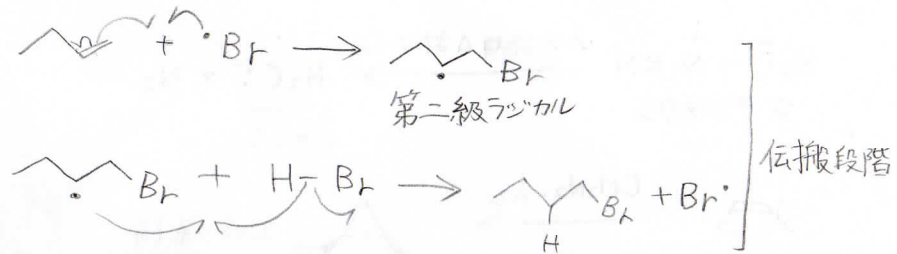
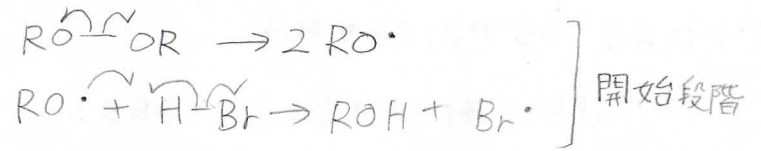


☆ ラジカル付加反応



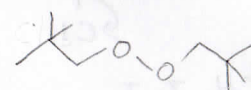
過酸化合物によるラジカル反応機構

反応機構

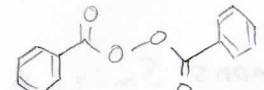


・HCl, HIは熱学的に不利、Markovnikov則に従った生成物だけが得られる。

・意図的にHBrをラジカル付加させるときには、ラジカル開始剤を用いる。

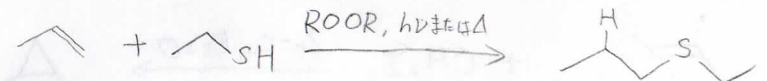


ビス(1,1-ジメチルエチル)ペルオキド

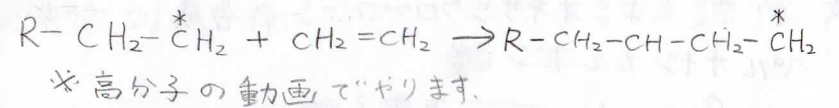


ジベンゾイルペルオキド (過酸化ベンゾイル, BPO)

・チオールは収率よくラジカル付加する

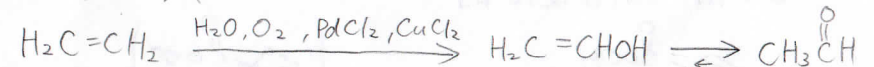


☆ 二量化、オリゴマー、ポリマーの合成 (重合反応)

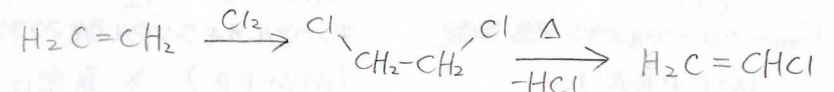


☆ エチレンの工業的な利用法

・Wacker法



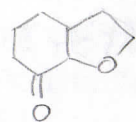
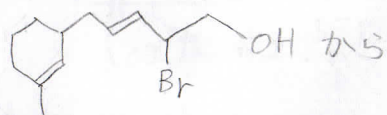
・クロロエチレンの合成



◦ エチレングリコールの合成



☆ 系練習問題



を合成する方法は？
(立体は考慮しない)

答え

