

#### 4150. アルケンの代表的反応

$\pi$  結合の電子のエネルギー準位が  $\sigma$  結合のそれらに比べて高いため、アルカンに比べて反応性が非常に高くなります。

#### 付加反応 (3640 も参照)

接触水素化法 (接触還元ともいう。Pt, Pd, Ni 等を触媒とする  $H_2$  の付加反応) で二重結合は一重結合へ容易に還元されます。また、アルケンの二重結合には  $H_2O$ ,  $H-X$ ,  $H_2SO_4$  を付加します。特に、 $H_2O$  を付加する反応は水和とよべれます。位置選択性は Markovnikov 則に従います<sup>1</sup>。

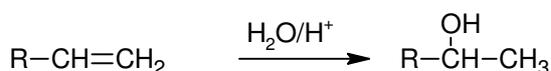


図 1. 水和反応.

過酸 ( $R-COOOH$ ) と反応させるとオキシラン (エポキシド) をつくります。

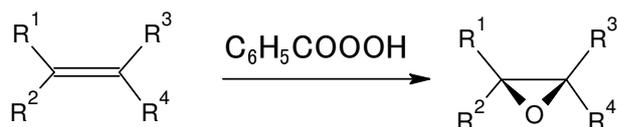


図 2. エポキシドの生成.

$OsO_4$  (または  $KMnO_4$ ) と反応させるとシン- (*syn*-) ジオール体を与えます。

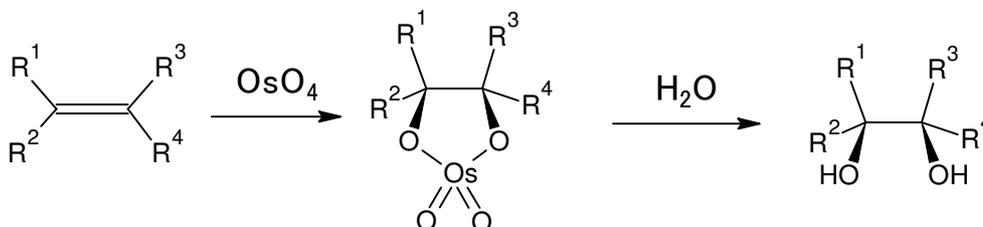


図 3. アルケンからシン-ジオールの生成.

オキシ水銀化-脱水銀化反応で Markovnikov 型水和体を与えます (これはトランスに付加します)。

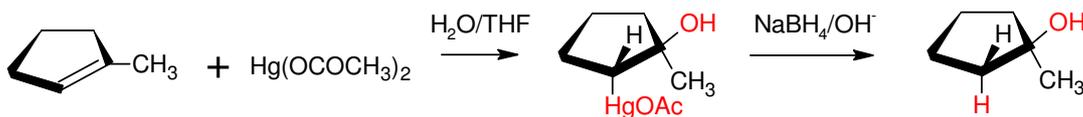


図 4. オキシ水銀化反応.

<sup>1</sup> Markovnikov 型付加とは、二重結合に  $HX$  ( $X$ =ハロゲンまたは  $OH$ ) が付加するとき、二重結合の  $H$  の数が多い炭素原子に、 $HX$  の  $H$  が付加する形をいいます。

オキシ水銀化反応は、酢酸水銀 ( $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ ) から発生する  $\text{Hg}^+\text{OCOCH}_3$  イオンが  $\text{C}=\text{C}$  を攻撃します。その方向は、反応によって生成するイオンが安定な方向となります。

図 4 の反応では二級カルボカチオンと三級カルボカチオンが生成する可能性があります。後者のほうがより安定ですので、三級カルボカチオンが生成します。そのカチオン部位に  $\text{H}_2\text{O}$  から生成する  $\text{OH}^-$  が付加します。

これに対し、ヒドロホウ素化-酸化反応は、反 (逆) Markovnikov 型水合となります。

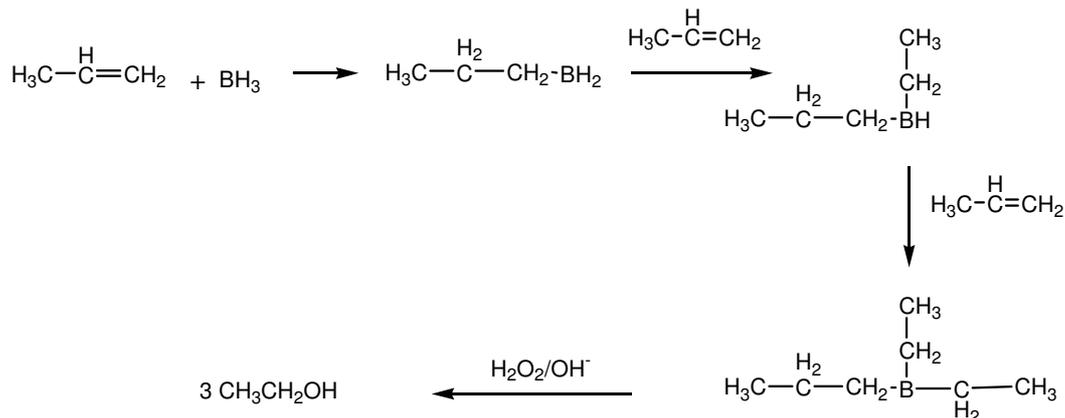


図 5. ヒドロホウ素-酸化による二重結合への水合反応。

この反応では、B 原子の空の  $2p$  原子軌道に  $\pi$  電子が流れますので、二重結合の一方の炭素原子は正電荷を帯びます。級数の高い原子が正となるように付加するのです。

### 二重結合の開裂反応

アルケンをオゾン ( $\text{O}_3$ ) で酸化、次に酢酸-亜鉛で還元すると、 $\text{C}=\text{C}$  が  $\text{C}=\text{O} + \text{C}=\text{O}$  へ開裂します。この反応をオゾン分解といいます。

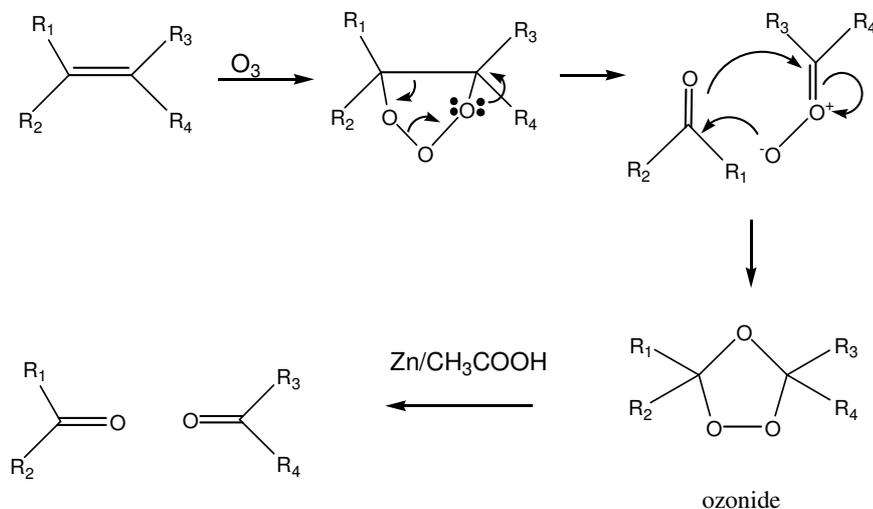


図 6. アルケンのオゾンによる酸化開裂反応。オゾン付加体をオゾニドとよびます。