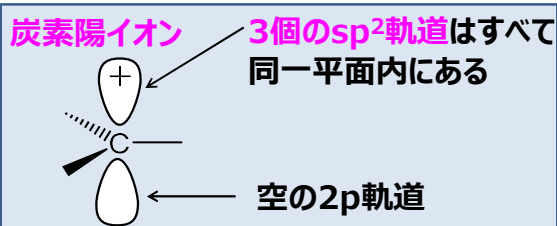
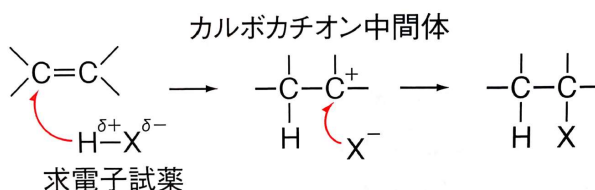


マルコフニコフ則

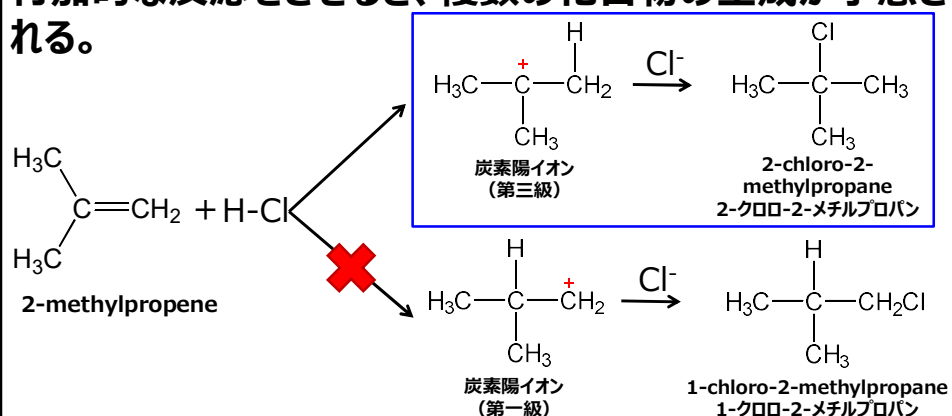
HX型の求電子試薬を非対称アルケンに付加する場合、Hは水素原子の置換が多い方の sp^2 炭素に、Xは置換が少ない方の sp^2 炭素にそれぞれ結合した付加物が主生成物となる。この経験則はマルコフニコフ則という。



664

非対称形アルケンへの付加反応

非対称な反応剤 (H-Cl) を非対称なアルケン化合物へ付加的な反応をさせると、複数の化合物の生成が予想される。

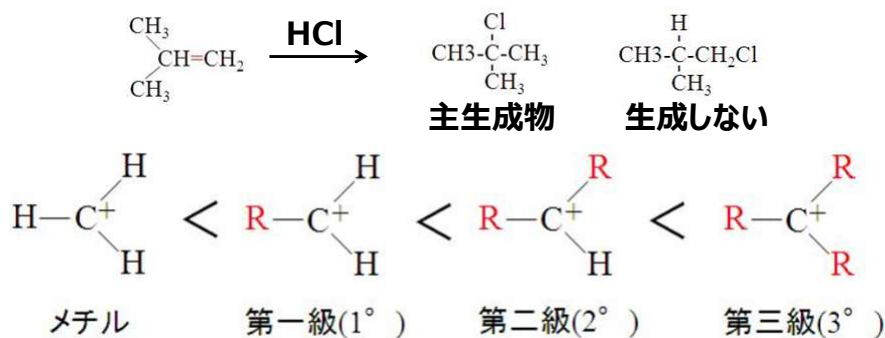


求電子剤がアルケンに付加する反応を求電子付加反応という。反応途中で生じるカルボカチオンの安定性が主生成物の構造を決める。

665

マルコフニコフ則はなぜ成り立つか

求電子付加反応で得られる化合物の選択性は、高校課程で履修するマルコフニコフ則が適用できる。なぜこの法則が成り立つのだろうか。



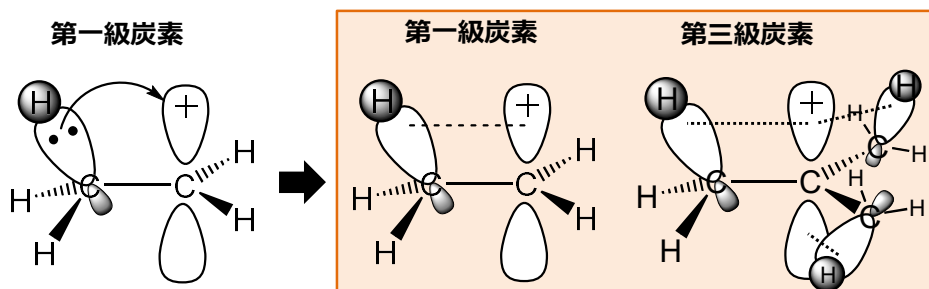
カルボカチオンの安定性

反応中間体中存在するカルボカチオンの安定性に関係

666

炭素陽イオンの安定化の要因（超共役）

炭素陽イオンは、一つの炭素上で固定されるより、他の炭素原子上に非局在化できると安定化される。つまり、分岐型の第3級炭素が陽イオンをもっとも安定化できる。

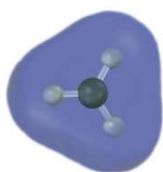


C-H(あるいはC-C)のσ結合は、炭素陽イオンの空のp軌道とほぼ平行に並ぶことができる。よって、電子の供与が可能となりアルキル基は炭素陽イオンを安定化できる。さらに、炭素の級数が上がると、電子供与が可能な平行の軌道が増えるため炭素陽イオンの安定性が高まる。

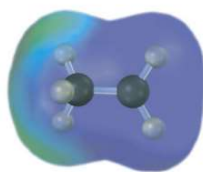
667

炭素陽イオンの静電ポテンシャルマップ

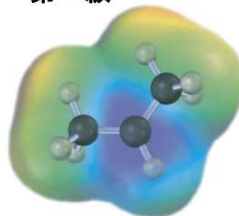
メチルカチオン



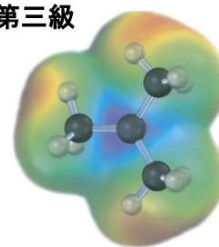
第一級



第二級



第三級



電荷の分布を表している。**赤色は電子が豊富な領域 (δ^-)**、**青色は電子が不足している領域 (δ^+)** を意味している。
炭素置換基が増えると正（プラス）電荷が弱まっていく（非局在化する）ことがわかる。