

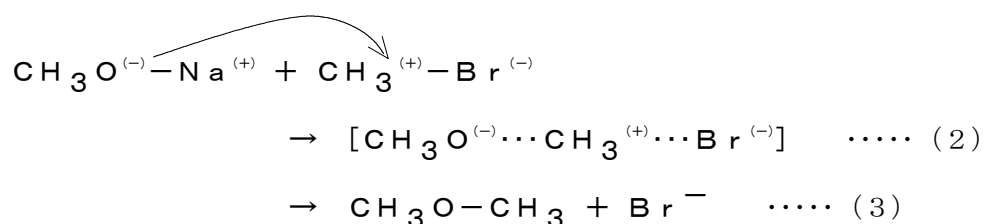
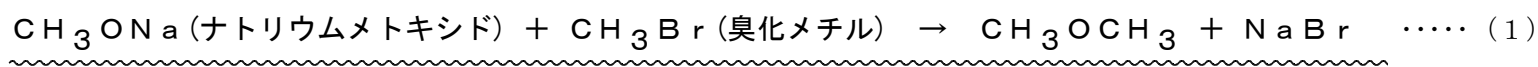
第13章 有機反応

[この章の学習目標] 有機化学反応に関する知識

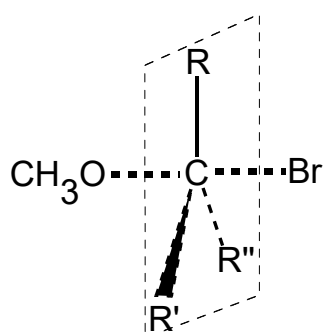
(1) 求核置換反応

求核置換反応 (nucleophilic substitution reaction)

(a) S_N2 反応



[問1] 「CH₃ONa」と「CRR'R''Br」の反応で生じる反応中間体 CH₃O⁽⁻⁾⋯CRR'R''⁽⁺⁾⋯Br⁽⁻⁾ は、左下図のような構造を取っている。CRR'R'' は平面上に配置する構造であり、CH₃O⁽⁻⁾ はBrの反対側から接近する。



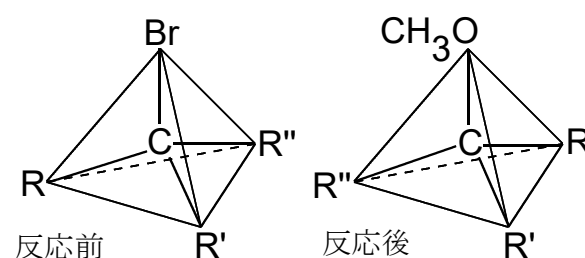
(a) R, R', R'' の3つの基が大きいほど、中間体の生成が困難になる。この生成が困難になる理由を推定せよ。(結果として、「生成が困難」→「反応が進まない」。)

(b) R, R', R'' の3つの基の配置が、反応によって、下図のように反転することを確かめよ。

(c) この反応の速度は、CH₃ONaの濃度に比例し、また、CH₃Brの濃度も比例する。したがって、速度は

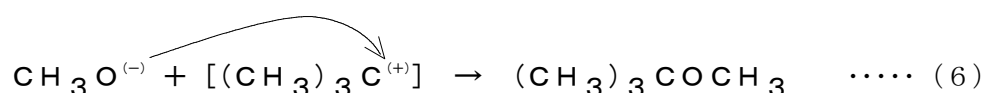
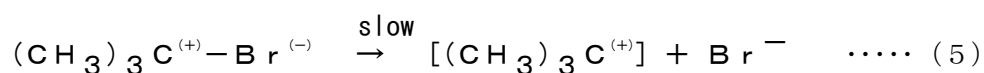
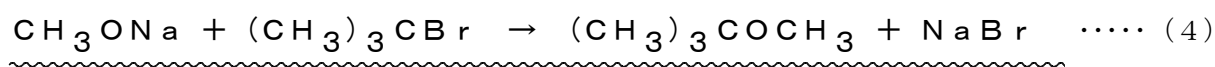
$$v = k[\text{CH}_3\text{ONa}][\text{CH}_3\text{Br}]$$

として表わされる(全体として、2次反応である)。

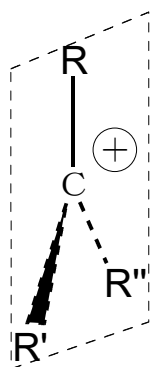


(b) S_N1 反応

カルボニウムイオン (carbonium ion)



[問2] 「CH₃ONa」と「CRR'R''Br」の反応は、反応中間体であるカルボニウムイオン [CRR'R''⁽⁺⁾] として、左図のような構造を取っている。カルボニウムイオン [CRR'R''⁽⁺⁾] は平面上に配置している。CH₃O⁽⁻⁾ は、このカルボニウムイオン [CRR'R''⁽⁺⁾] に、右または左から接近して反応する。



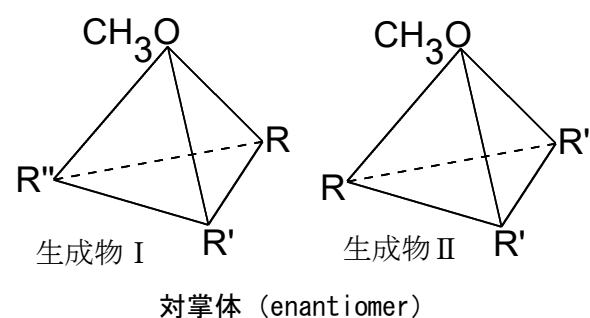
(a) R, R', R'' の3つの基がより大きいほど、反応中間体の電荷(+)はより薄められる。したがって、反応中間体は、より生じ易くなる。反応中間体の電荷(+)が、より薄められる理由を述べよ。

(b) 下図の生成物Iと生成物IIの関係を、対掌体 (enantiomer, 面对称の関係にある化合物) という。この反応では、両方の化合物が生成することを確かめよ。

(c) この反応は、左図のカルボニウムイオンが生成する過程が遅いので、この段階の速度によって全体の反応速度が決まってしまう(律速段階)。したがって、全体の反応速度が

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

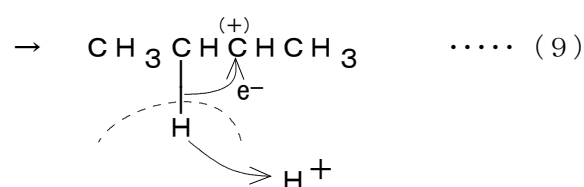
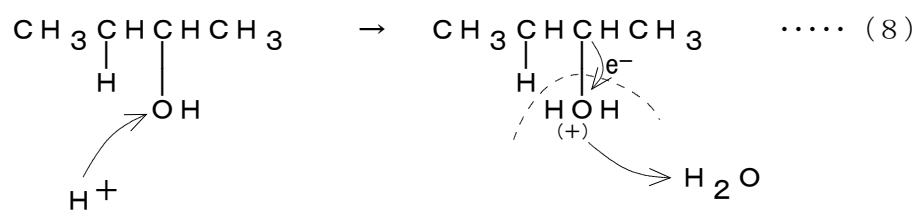
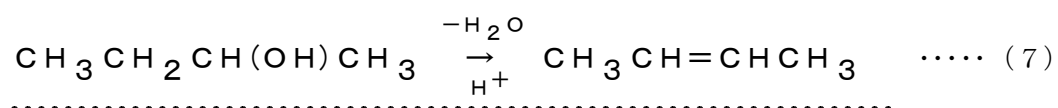
で表わされる(1次反応である)。



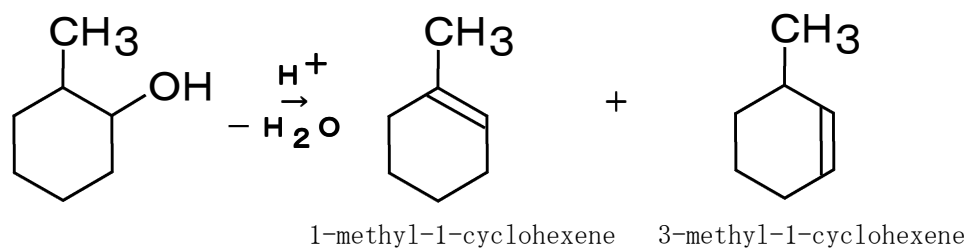
(2) 脱離反応

脱離反応 (elimination reaction)

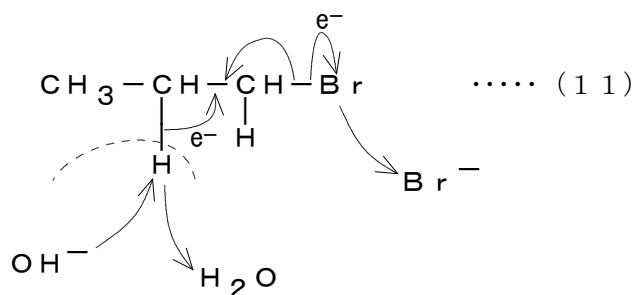
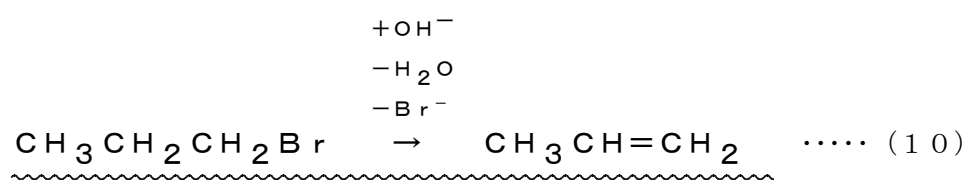
(a) アルコールの酸による脱離反応



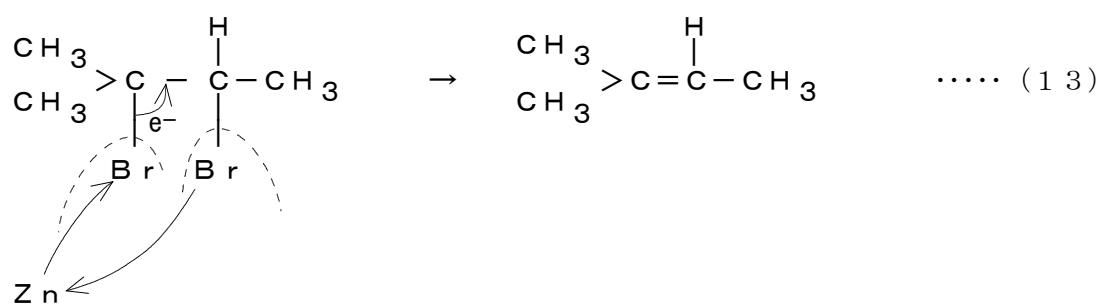
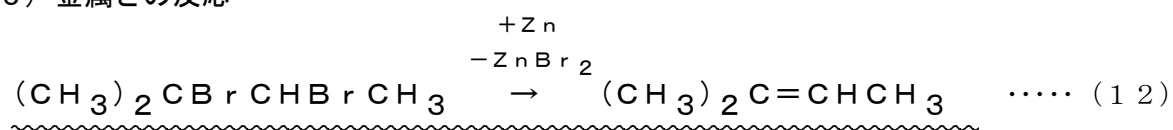
[問3] つぎの反応について、その反応機構を示せ。(もし可能ならば、生成物として 3-methyl-1-cyclohexene ではなくて 1-methyl-1-cyclohexene が優先的に生成することについても、説明せよ。)



(b) ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化水素



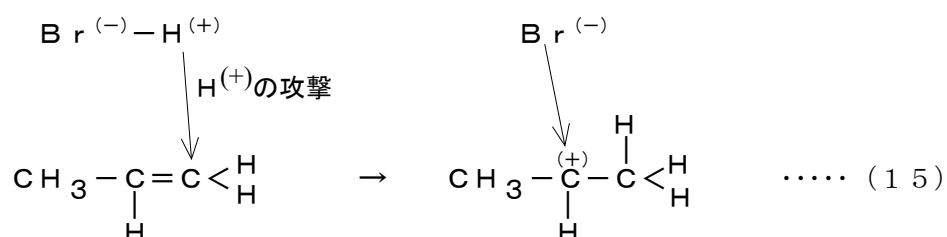
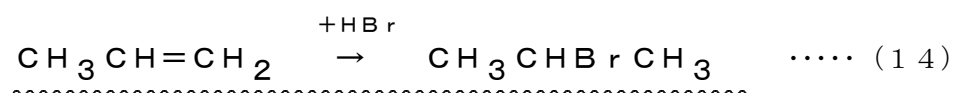
(c) 金属との反応



(3) 付加反応

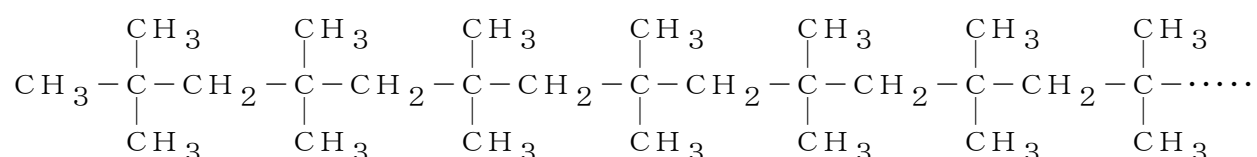
(a) 親電子付加(electrophilic addition)反応

カルボニウムイオン (carbonium ion)



[問4] 1-ブテン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) に次亜臭素酸(HOBr) が付加する反応では、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{Br}$ が生成する。この反応では、最初に、次亜臭素酸 ($\text{HO}^{(-)}-\text{Br}^{(+)}$) の $\text{Br}^{(+)}$ が (親電子的に) 付加する。その後、生じたカルボニウムイオンの (+) に、 $\text{OH}^{(-)}$ が付加する。反応の様子を、図に描け。

[問5] オレフィンである 2-メチル-1-プロペン $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ は酸により重合して、つぎの化合物が生成する。

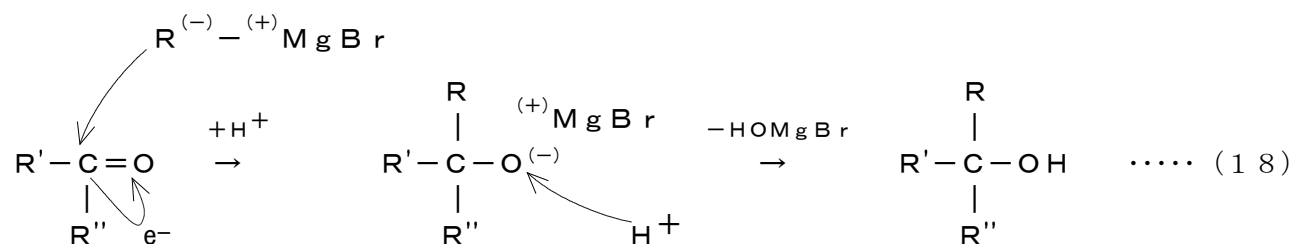
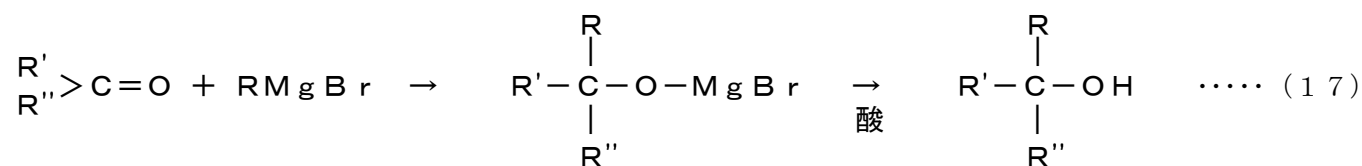


この場合、最初にプロトン(水素イオン)が親電的にオレフィンに付加してカルボニウムイオンが生じる。そのイオンに別のオレフィンが、次々と付加していく。

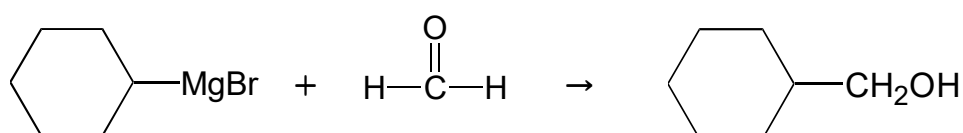
- (i) 最初に、2-メチル-1-プロペンのどの位置に、プロトン(水素イオン)が攻撃することになるかを考えよ。
- (ii) 2-メチル-1-プロペンにプロトンが付加した結果生成したものを図示せよ。
- (iii) (ii)で生成したものと、別の2-メチル-1-プロペンとが反応する様子を、図に描け。
- (iv) (iii)の反応で生成したものを、図示せよ。
- (v) (iv)で生成したものに、さらに別の2-メチル-1-プロペンが反応する様子を、図に描け。
- (vi) (v)の反応で生成したものを、図示せよ。

(b) 求核付加(nucleophilic addition)反応

グリニヤール(Grignard)試薬

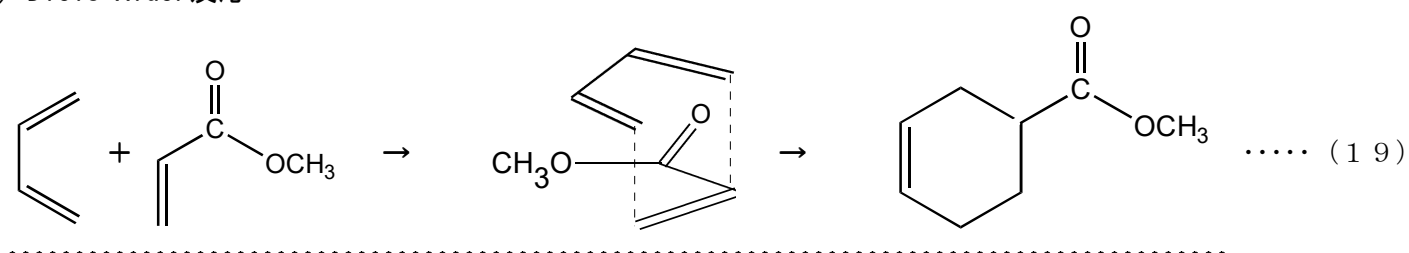


[問6] 臭化ヘキシルマグネシウムとホルムアルデヒドとを反応させると、シクロヘキシルメタノールが生成する。この反応の機構を説明せよ。

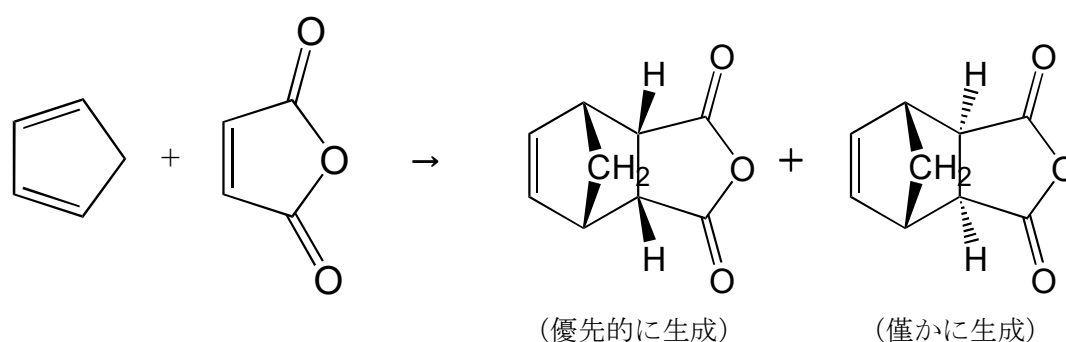


(4) 付加環化反応

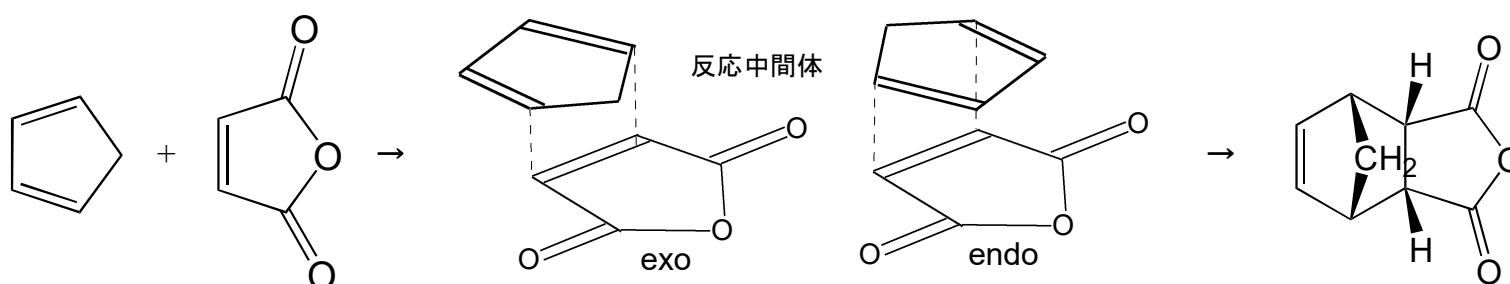
(a) Diels-Alder反応



[問7] 1,3-シクロペンタジエン (1,3-cyclopentadiene) と無水マレイン酸 (maleic anhydride) とを反応させると、つぎの化合物が生成する。



- (a) この優先的に生成した化合物は、下に示す中間体 (exo型, endo型) のどちらを経て反応が進んだのかを判定せよ。
 (b) * なぜ一方の中間体を優先的に経て反応が進んでいく (他方の中間体では反応が進み難い) のかを説明せよ。



[ヒント: 生成物の構造で、鋭角三角形の実線で太く描かれた結合は平面の手前側に、点線で描かれた結合は平面の向こう側にあることを示す。優先的に生成する化合物は、2個の水素原子と-CH₂- は同じ側に来ていることになる。]

電子供与基 (electron donating group), 電子吸引基 (electron withdrawing group)

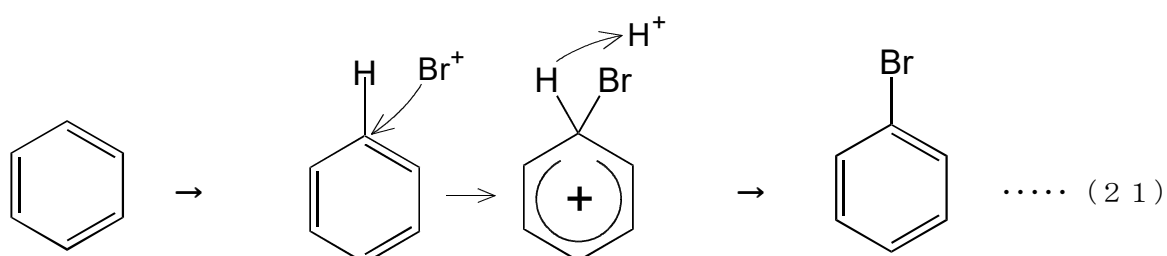
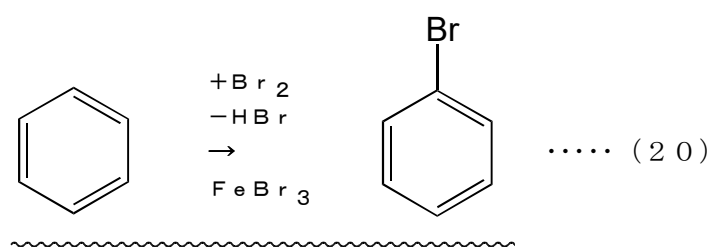
[問8]* ジエン (diene) が電子供与基を, Diels-Alder反応を起こす相手側化合物が電子吸引基をもっている場合には, ジエンの HOMOと相手側化合物の LUMOとの間で反応が進行する。このような組み合わせを, 電子要請型Diels-Alder反応 (normal electron-demand Diels-Alder reaction) と呼ぶ。

ジエンに電子供与基を, 相手側化合物に電子吸引基をもっていると, なぜこのタイプの反応 (電子要請型Diels-Alder反応) が進行しやすくなるのか, その理由を述べよ。

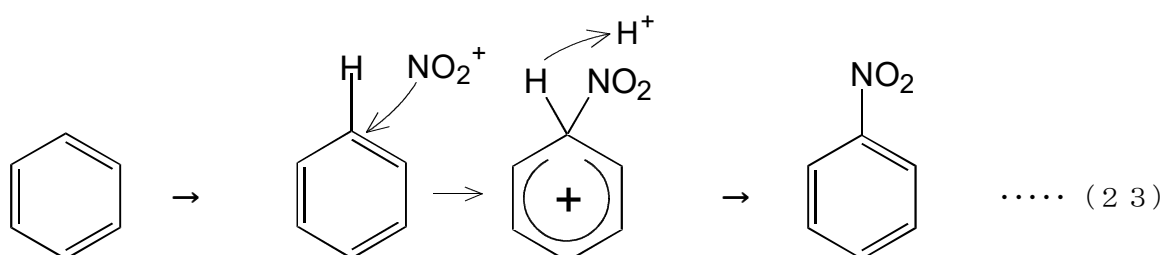
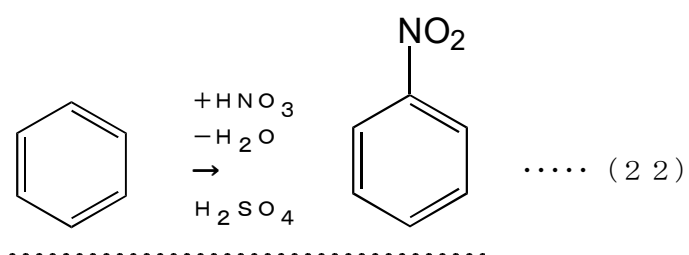
(5) ベンゼン環の置換反応

(a) 親電子置換反応 (electrophilic substitution)

臭素化 (bromination)

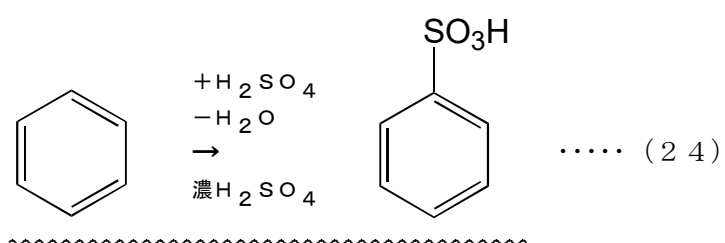


ニトロ化 (nitration)



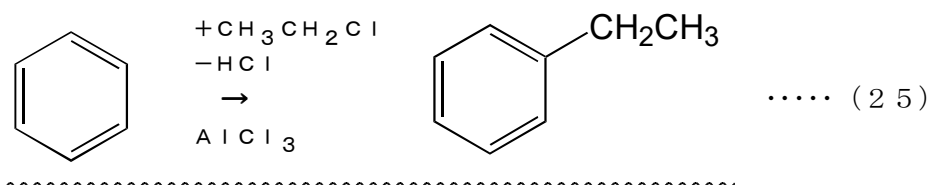
[問9] 濃硫酸の存在下で、硝酸から NO_2^+ イオンが生じる過程を、反応を基にして説明せよ。
 [ヒント：反応は $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ である。]

スルホン化 (sulfonation)



[問10] 濃硫酸の存在下で、ベンゼンからベンゼンスルホン酸が生成する過程を、できるだけ詳細に説明せよ。

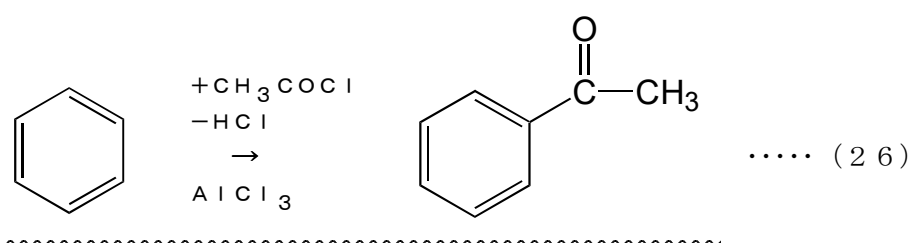
フリーデル・クラフツ(Friedel-Crafts)反応, アルキル化 (alkylation)



[問11] ベンゼンのフリーデル・クラフツアルキル化反応において、クロロエタン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$)との反応によりエチルベンゼンが生成する過程を詳細に説明せよ。なお、この反応は、 AlCl_3 の存在下で、クロロエタンからカルボニウムイオンである CH_3CH_2^+ が生じることによって進む。

[ヒント: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{AlCl}_4^-$]

フリーデル・クラフツ(Friedel-Crafts)反応, アシル化 (acylation)

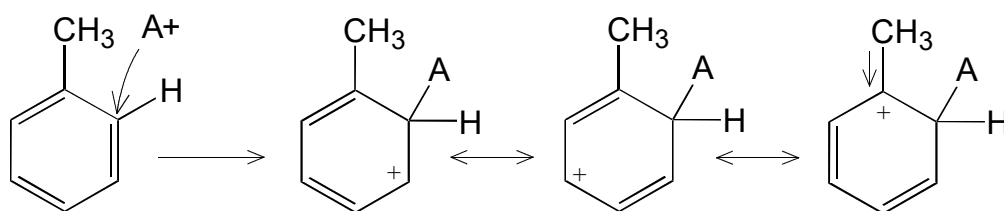


[問12] フリーデル・クラフツアシル化反応により、ベンゼンと塩化アセチル(CH_3COCl)とが反応することで、アセトフェノンが生成する過程を詳細に説明せよ。

(b) 置換基による影響

置換基の性質

[問13] メチル基($-\text{CH}_3$)に対して、オルト位置へカチオンが攻撃した場合の陽電荷の分布を下図に示す。メチル基は電子供与基であるので、中間体のカチオンを安定化する(図の一番右側に示す構造のように、プラスの電荷が薄められ、低いエネルギー状態になる)。したがって、オルト位置へのカチオン攻撃が起こりやすい。

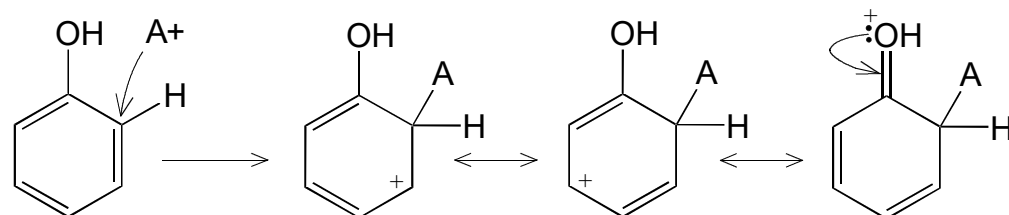


(a) メチル基に対してメタ位置へカチオンが攻撃した場合について考えなさい。

(b) メチル基に対してパラ位置へカチオンが攻撃した場合について考えなさい。

[補足: オルト: 63%, メタ: 3%, パラ: 34%]

[問14] 水酸基($-\text{OH}$)に対して、オルト位置へカチオンが攻撃した場合、その中間体の陽電荷の分布を下図に示す。このようにして中間体のカチオンが安定化する。

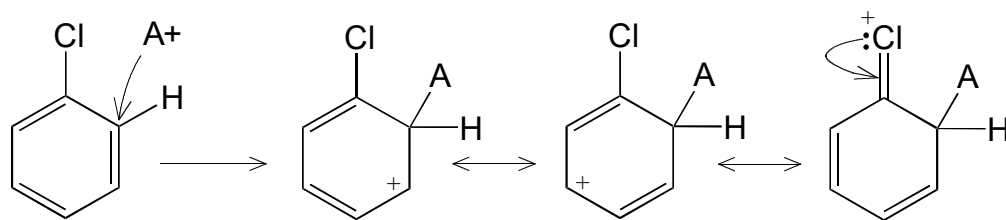


したがって、オルト位置への置換は、水酸基のときに起こりやすいことがわかる。メタ位置、パラ位置へカチオンが攻撃した場合についても考えてみなさい。

[補足: オルト: 50%, メタ: 0%, パラ: 50%]

[問15] アミノ基(-NH₂)が置換したアニリンについて、オルト位置、メタ位置、パラ位置へカチオンが攻撃した場合について考えてみなさい。

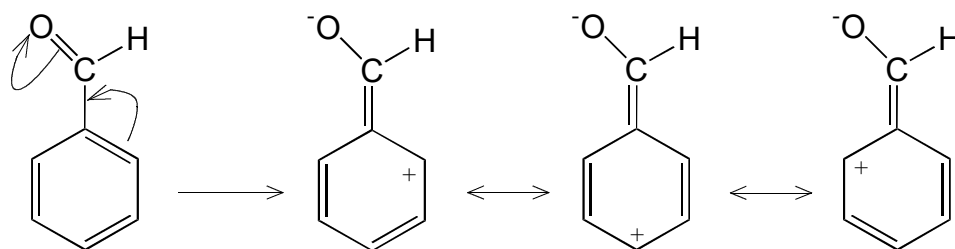
[問16] 塩素原子(-Cl)に対して、オルト位置へカチオンが攻撃した場合、その中間体の陽電荷の分布を下図に示す。このよ



うにして中間体のカチオンが安定化する。したがって、オルト位置への置換は、塩素原子のときに起こりやすいことがわかる。メタ位置、パラ位置へカチオンが攻撃した場合についても考えてみなさい。

[補足：オルト：35%，メタ：1%，パラ：64%]

[問17] アルデヒド基(-CHO)を持つベンズアルデヒドの共鳴構造を示す。カチオンの攻撃が主としてメタ位置であることを説明せよ。



[補足：オルト：19%，メタ：72%，パラ：9%]

[問18] ニトロ基(-NO₂)が置換したニトロベンゼンでは、カチオンの攻撃が主としてメタ位置であることを説明せよ。

[補足：オルト：7%，メタ：91%，パラ：2%]

[問19] ニトロ化の相対反応速度は、フェノール(-OH)：トルエン(-CH₃)：ベンゼン：クロロベンゼン(-Cl)：ニトロベンゼン(-NO₂)=1000：24.5：1：0.033：0.0000001である。

(a) フェノールやトルエンの反応速度が大きい理由を説明せよ。

(b) ニトロベンゼンの反応速度が非常に小さい理由を説明せよ。

(c) クロロベンゼンの置換反応は、置換基の攻撃位置はフェノールやトルエンと同様にオルト、パラ位置であるのに対して、反応速度はニトロベンゼンと同様に遅い。クロロベンゼンの置換反応の速度が遅い理由を説明せよ。

[問20] つぎの基を持つベンゼン誘導体の親電子置換反応について、攻撃位置（オルト・パラ位置か、メタ位置か）と、反応速度（速いか、遅いか）によって、分類してみよ。

-Br, -CH₃, -CHO, -CN, -COCH₃, -COOCH₂CH₃, -COOH, -Cl,
-F, -I, -NH₂, -NHCOCH₃, -NO₂, -OH