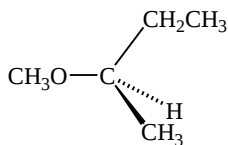


第 10 章 求核置換反応

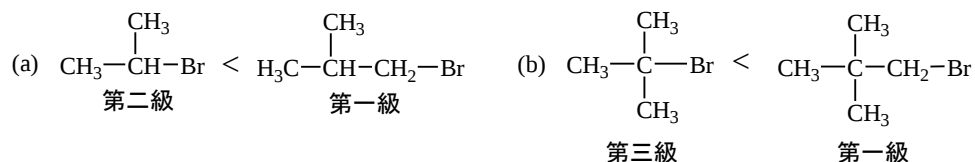
設問 10.1



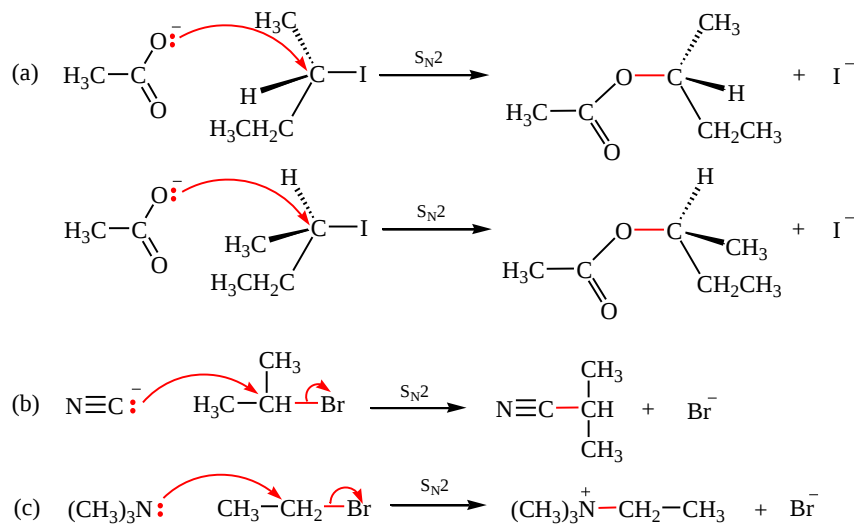
設問 10.2 (a) 第一級, (b) 第二級, (c) 第三級, (d) 第一級, (e) 第三級, (f) 第一級

設問 10.3 (a) 左は第二級, 右は第一級であり, 立体的に混み合っていない右のほうが反応を受けやすい.

(b) 左は第三級, 右は第一級であり, 立体的に混み合っていない右のほうが反応を受けやすい.

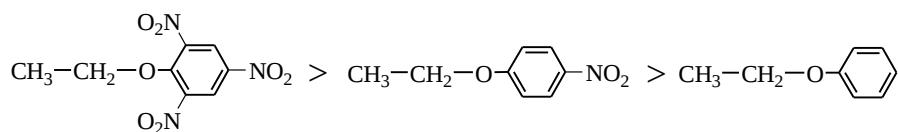


設問 10.4

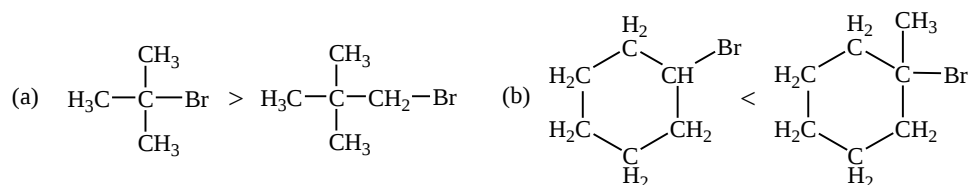


設問 10.5 (a) すべてのエチル基に脱離基が結合した化合物なので, 反応の起こりやすさは脱離基の脱離しやすさで決まる. 脱離基の共役酸の $\text{p}K_\text{a}$ は p.62 から HCl (-7.2), $\text{HOC}(\text{CF}_3)_3$ (5.4), HOPh (9.99) であるので, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OPh}$ の順と予想される.

(b) 同様に p.62 の $\text{p}K_\text{a}$ の比較から, 以下の順になると予想される.



設問 10.6 S_N1 反応の起こりやすさは、カルボカチオンの安定性で決まる。カルボカチオンは級数が大きいほど安定であるので、脱離基が同じ場合はハロゲン化アルキルの級数を比較すればよい。(a) は第三級と第一級、(b) は第二級と第三級なので、反応性は以下のようになる。



設問 10.7 ハロゲン化アルキルの級数は同じなので、脱離基の脱離のしやすさで反応の起こりやすさが決まる。脱離した後のアニオンの安定性は、共役酸の p*K*_a の比較から、I[−] > Br[−] なので、右のほうは S_N1 反応の速度が速い。

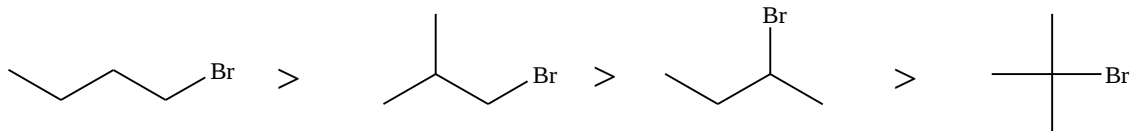
章末問題

問 10.1

共通点：求核剤が炭素を攻撃し、脱離基が離れ、求核剤と置き換わる。

相違点：S_N2 反応は求核剤が炭素を攻撃し、炭素のまわりに 5 個の置換基が配位する遷移状態を経て、脱離基が離れ、協奏的に進む。S_N1 反応は最初に脱離基が離れ、カルボカチオンが中間体として生成した後、これを求核剤が炭素を攻撃し、段階的に進む。

問 10.2 構造異性体は以下に示す 4 個である。S_N2 反応はハロゲンの結合した炭素が立体的に混雑するほど反応性は低くなるので、以下に示した順になる。

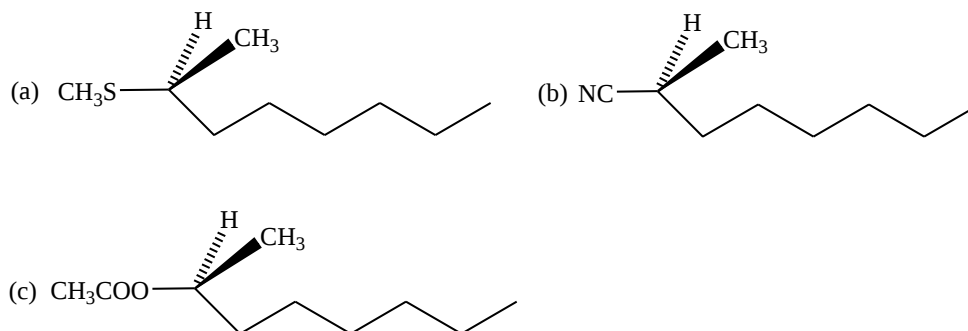


問 10.3 第一級ハロゲン化アルキルなので、S_N2 反応を起こす。したがって、(a) 反応速度は二倍になる。(b) 変わらない。(c) 16 倍になる。

問 10.4 (a), (b) 立体障害の小さい前者. (c) より優れた脱離基をもつ後者. (d) 後者の塩化ビニルは, C-Cl 結合が Cl と二重結合の共鳴のため強い. また, 求核剤が炭素の背面に接近できず, S_N2 反応が起こらない. よって, 前者.

問 10.5 (a) S_N2 反応が起こるので, 求核剤の濃度が高い a-1 のほうが速い. (b) 求核剤の求核性の大きい b-1 のほうが速い. (c) より優れた脱離基をもつ c-2 のほうが速い.

問 10.6 2-ブロモオクタンは第二級ハロゲン化アルキルだから, これらの求核剤とは S_N2 反応を起こす. 生成物は立体配置の反転した配置となる.



問 10.7 エタノールは弱塩基であるため, S_N2 反応の求核剤としては弱い. 置換臭化ベンジルはエタノール中で安定なカルボカチオンを与えることができるので, S_N1 反応が起こる. 臭化 *p*-メトキシベンジルは *p*-MeO 基の電子供与性共鳴効果で安定化されるカルボカチオンを与えるので, 反応が速い.

問 10.8 Br と結合している炭素は堅固なビシクロ環に囲まれているので立体的に混雑しており, 求核剤は背面から接近できない. したがって, S_N2 反応は起こさない. また, S_N1 反応で生成するカルボカチオンは第三級であるが, 堅固なビシクロ環をもっているため, 平面構造をとれず, 安定化しない. したがって, S_N1 反応も起こさない.