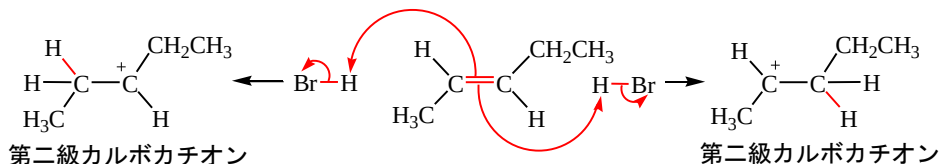


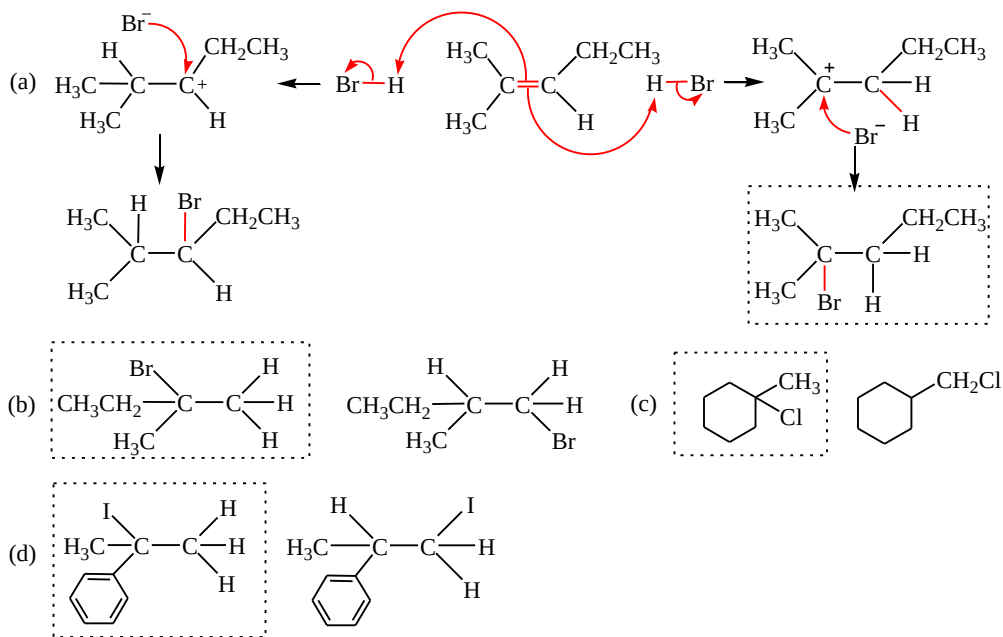
第 12 章 求電子付加反応

設問 12.1 図 9.3a と同様なエネルギー図が書ける．律速段階はプロトン化反応で，中間体はカルボカチオンである．

設問 12.2 生成するカルボカチオンは二つとも第二級である．



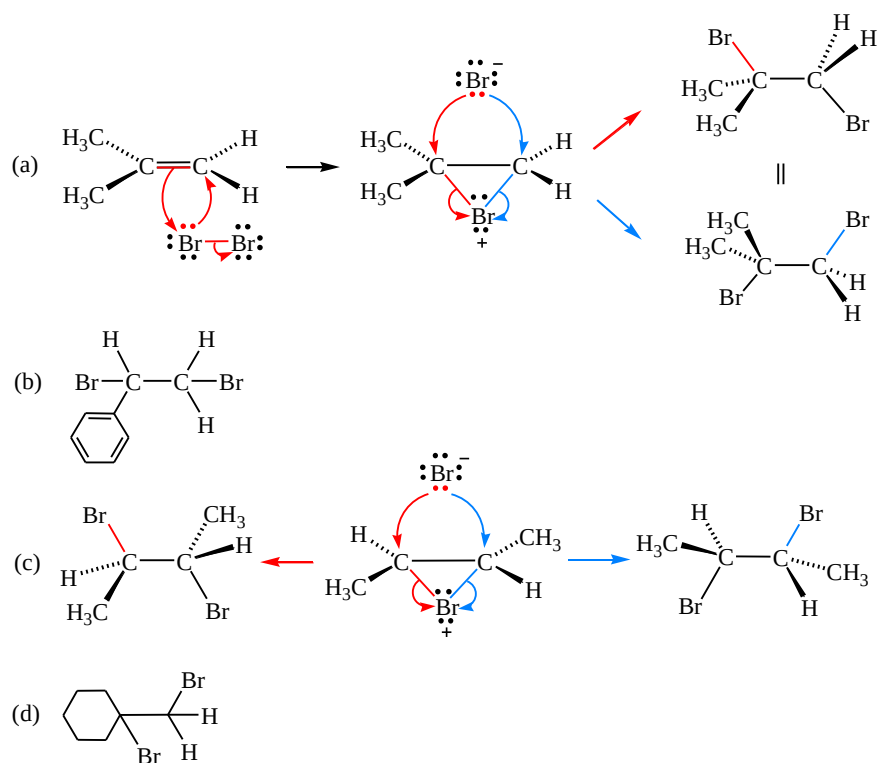
設問 12.3 (a) に関してのみ巻矢印を示した．主生成物は破線枠で囲った級数の大きい，より安定なカルボカチオンから得られる付加生成物である．



設問 12.4 転位しても第二級カルボカチオンしか生成しない．

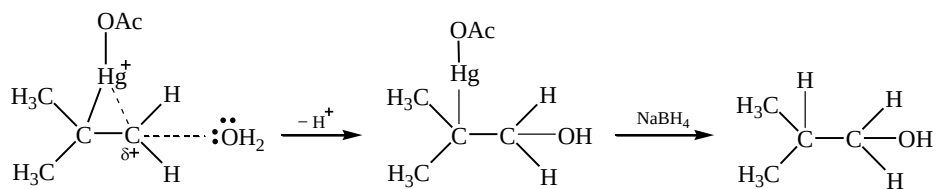
設問 12.5 $\text{Br}^\cdot$: $A = 7$, $B = 4$, $C = 4$, 形式電荷は+1.

設問 12.6 (a) で最初に生成するブロモニウムイオンは非対称なので， Br^- の攻撃は右側の炭素と左側の炭素に起こる．しかし，最終的な生成物は同じとなる．(b)，(d) 場合も同様であるので，生成物のみ示した．(c) は例題 12.3 を同じように考えればよい．この場合に得られる生成物はメソ体 (p.90 参照) である．

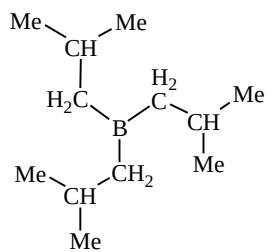


設問 12.7 硫酸は $pK_a = -3$ で強い酸であり，その共役塩基は求核性が小さい．

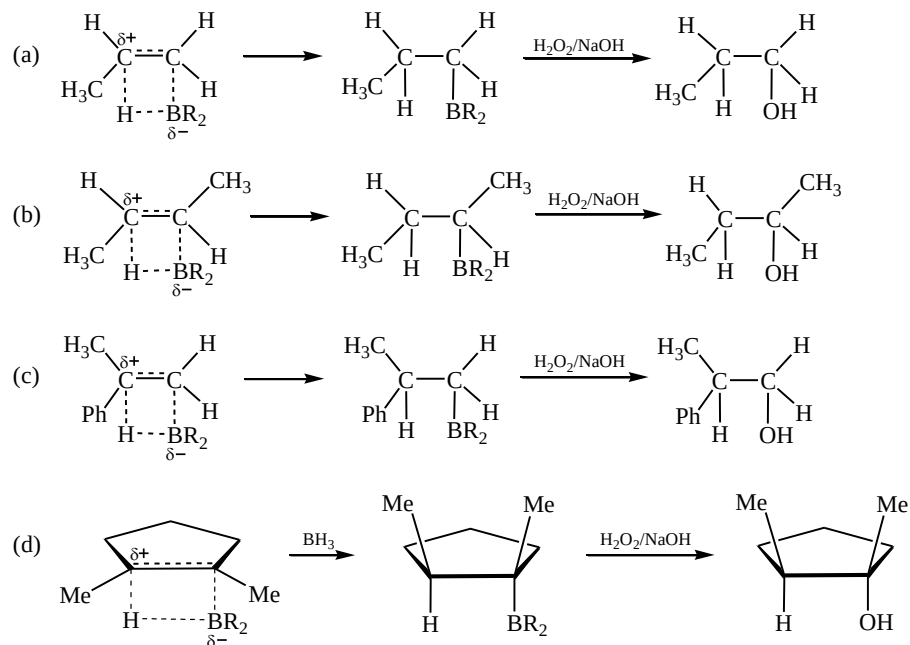
設問 12.8



設問 12.9



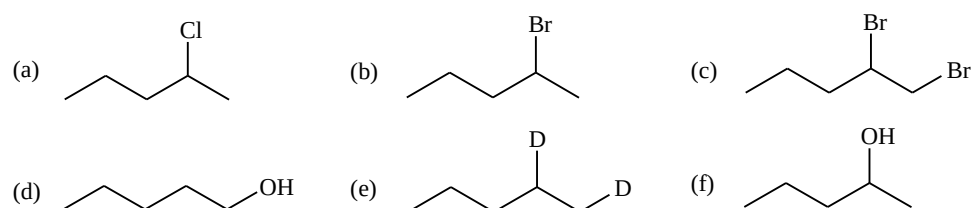
設問 12.10



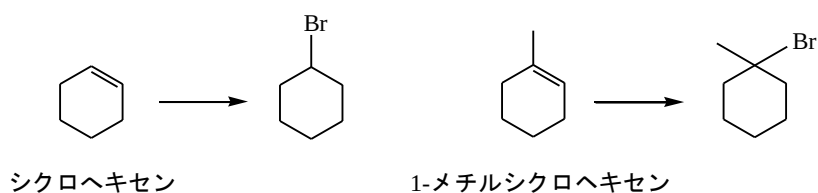
章末問題

問 12.1 基質の π 電子が求電子剤を攻撃することによって反応が開始される． π 結合は切断され，2 個の新しい σ 結合が形成される．

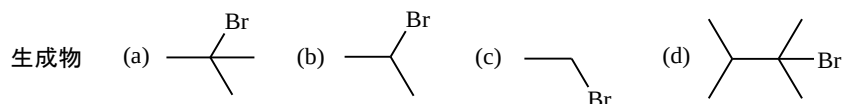
問 12.2



問 12.3 カルボカチオンを経る反応で，それぞれ以下の生成物が得られる．1-メチルシクロヘキセンから生じるカルボカチオンは第三級，シクロヘキセンから生じるそれは第二級であるので，前者の方が速く反応する．

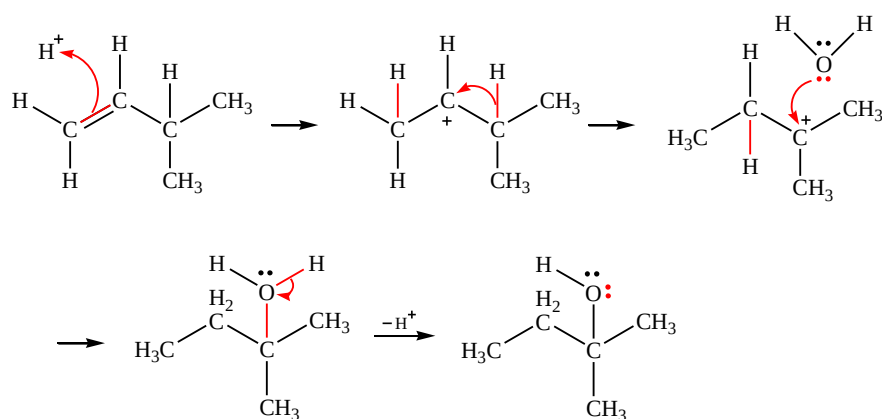


問 12.4 生成物の構造を以下に示す。メチル基の電子供与性効果によって、メチル基の数が多いほどアルケンの二重結合の π 電子密度は高くなり、反応速度は大きくなるので、反応性は (d) > (a) > (b) > (c) となる。



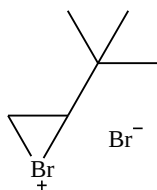
問 12.5

(a) 最初に生成したカルボカチオンで H が転位し、安定な第三級カルボカチオンが生成するので、以下の第三級アルコールが生成する。

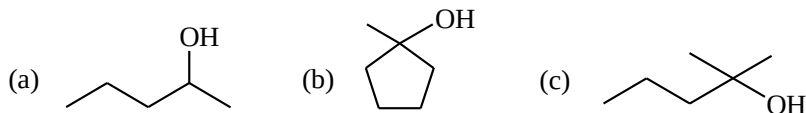


(b) オキシ水銀化反応を用いる。

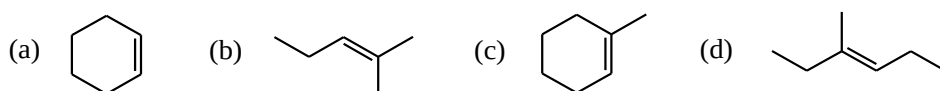
問 12.6 この臭素分子の付加では中間体として環状ブロモニウムイオンが生ずるので、転位生成物は得られない。



問 12.7 以下に示したマルコフニコフ型付加生成物が得られる。



問 12.8



問 12.9 (a) 級数, (b) Cl の電気陰性度, (c) (d) 共鳴安定化を考慮すると, 以下に示したものがより安定である.

