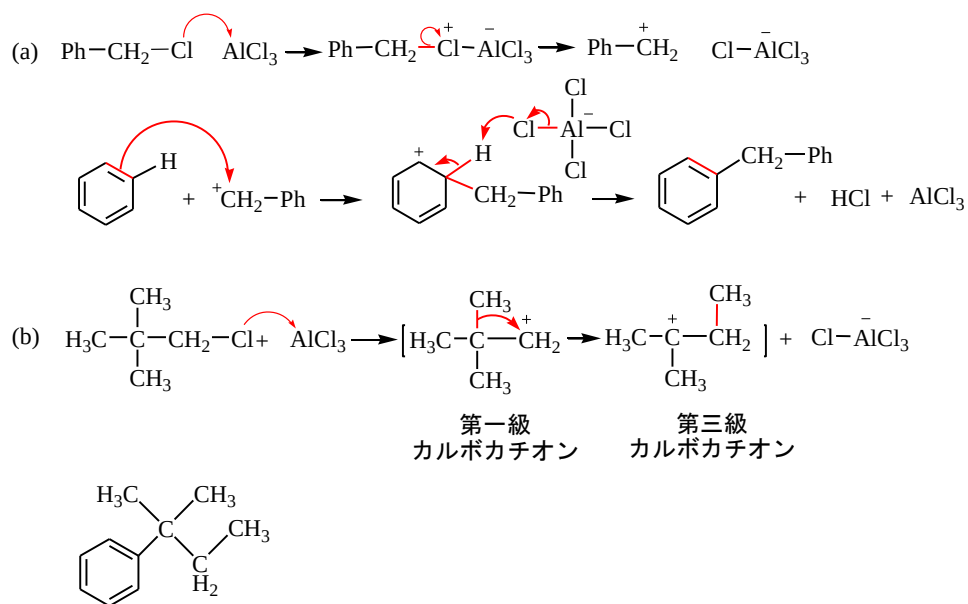


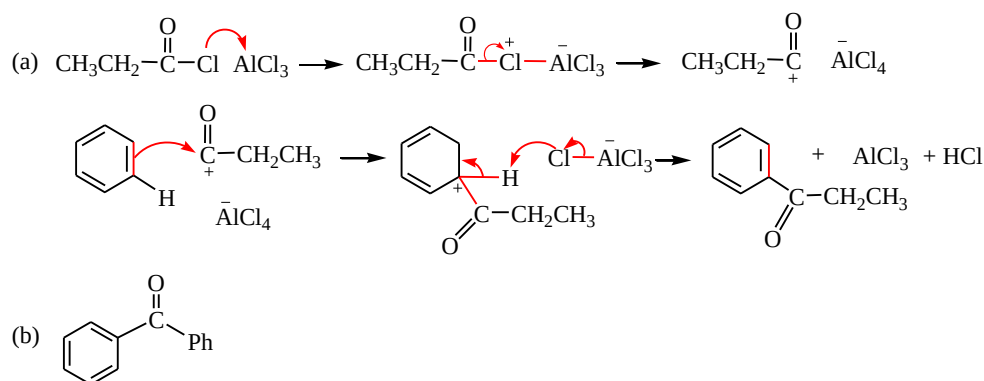
第 15 章 付加-脱離による求電子置換反応

設問 15.1 図 9.3a のようなエネルギー図となり，律速段階は一段階目で，中間体はカルボカチオンである．

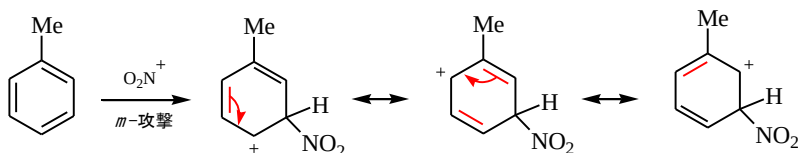
設問 15.2 (a) 安定なベンジルカチオンが生成するので，転位することなく一種類の生成物が得られる．(b) 最初に生成するのは第一級カルボカチオンであるが，メチル基が転位でき，安定な第三級カルボカチオンを与えるので，二種類の生成物が得られる可能性がある．しかし，生成物は第三級カルボカチオンから得られるものだけである．



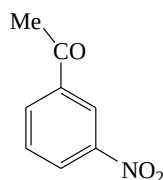
設問 15.3



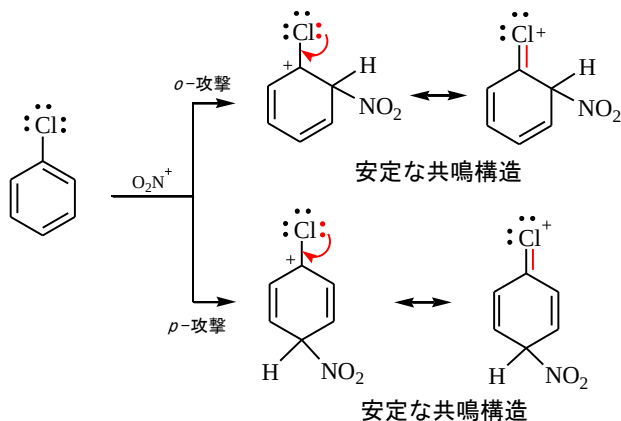
設問 15.4 メタ位攻撃して発生した中間体の共鳴構造を下に示す．この共鳴構造では，正電荷は電子供与性のメチル基をもつ炭素上には現れないので，メタ位の攻撃はオルト，パラ位への攻撃に比べて不利である．



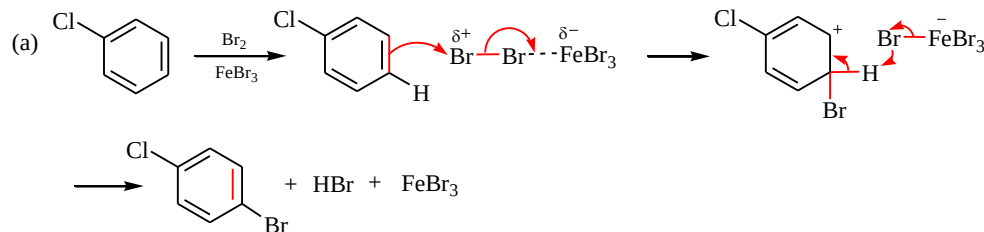
設問 15.5 メタ体が生成する．オルト，パラ位を攻撃して生成するカルボカチオン中間体では，電子求引性のカルボニル基をもつ炭素上に正電荷が現れる共鳴構造があり，不安定である．

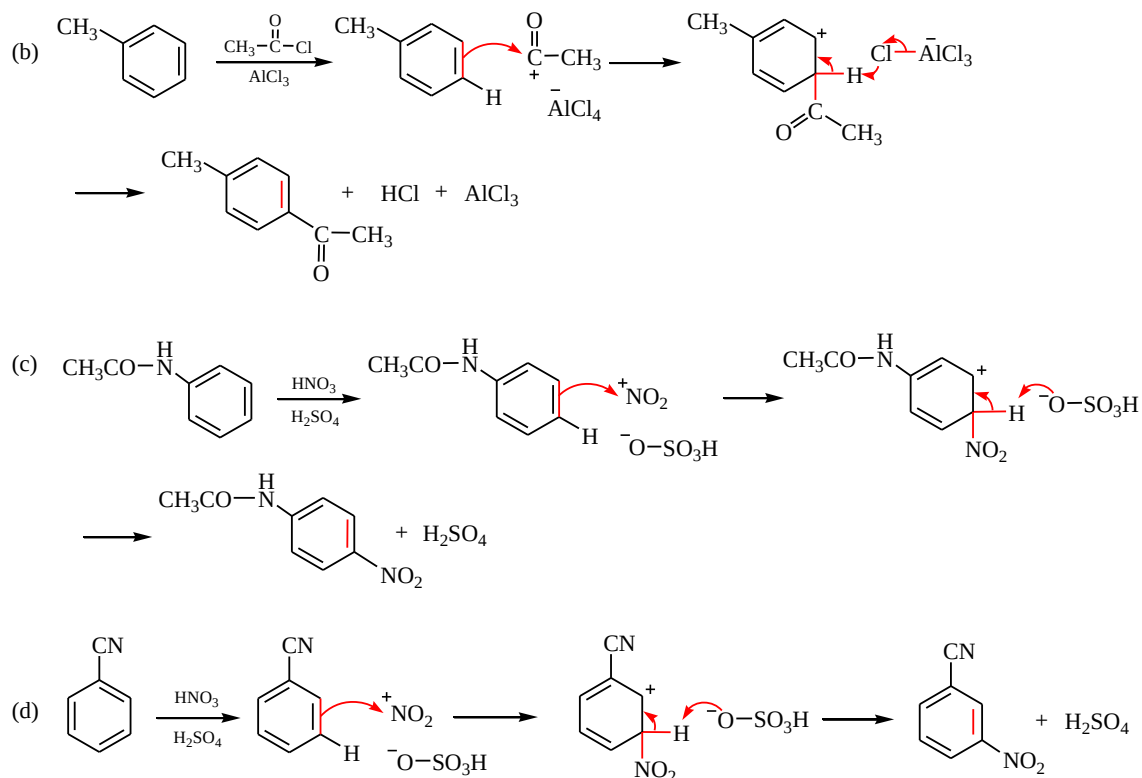


設問 15.6 オルト，パラ攻撃では正電荷が Cl の非共有電子対と相互作用する共鳴構造が書け，安定である．

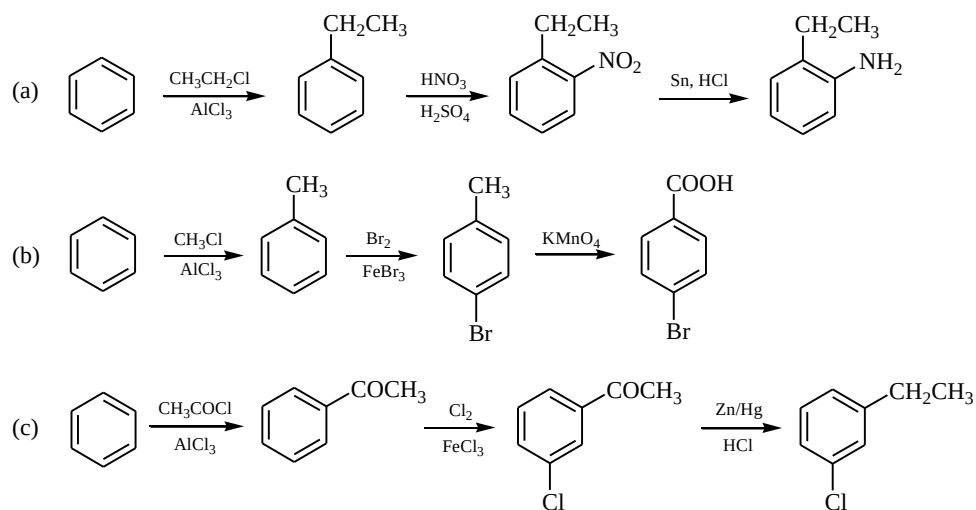


設問 15.7 (a)，(b)，(c) はオルト，パラ配向置換基であるが，パラ置換の経路のみ示した．(d) はメタ配向置換基である．





設問 15.8



章末問題

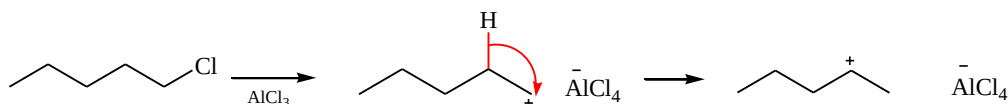
問 15.1

共通点：基質の置換基が外部の反応剤と置き換わっている。

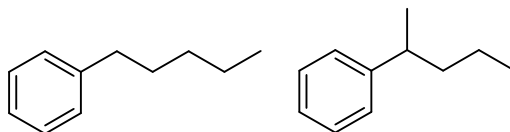
相違点：前者は求電子剤へ基質の π 電子の攻撃で始まり、付加が起こった後に脱離が起こる。後者は求核剤の σ 結合をもつ炭素への攻撃で起こり、求核剤が攻撃する前に脱離基が離れる場合 (S_N1 反応) もある。

問 15.2 ベンゼンは環状の共役系をもち強く共鳴安定化されている。付加反応が起こると、この共役系がなくなり、この大きな共鳴安定化エネルギーを失うからである。

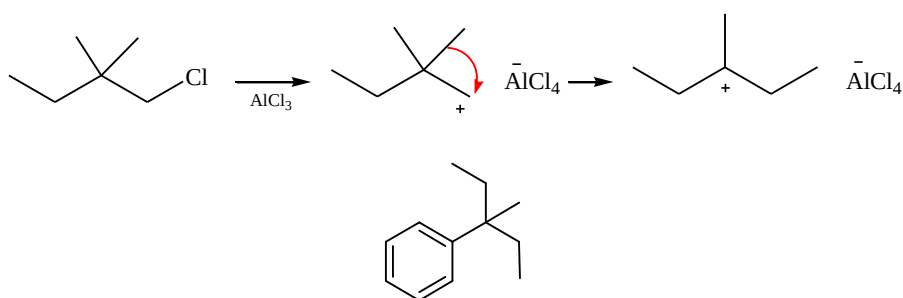
問 15.3 (a) 1-クロロペンタンからは第一級カルボカチオンが生成するが、隣の炭素上の水素が転位して第二級カルボカチオンも生成する。



したがって、以下の二種類のアシルベンゼンが生成する。



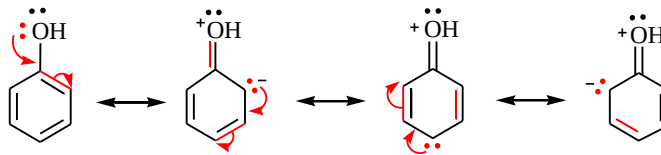
(b) 1-クロロ-2,2-ジメチルブタンから第一級カルボカチオンが生成するが、隣の炭素上のメチル基が転位して安定な第三級カルボカチオンを与える。これが反応するので第三級アルキル基が置換した生成物が得られる。



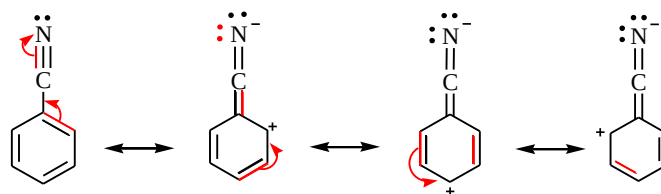
(c) 炭素-臭素結合が切れてカルボカチオンが生成するので、エナンチオマーの立体配置は失われる。

問 15.4 アルキル化では芳香族求電子置換反応の活性基であるアルキル基が導入されるので、2 個目のアルキル基が入りやすい。それに対して、アシル化では不活性基であるアシル基が導入されるので、2 個目のアシル基は入りにくい。

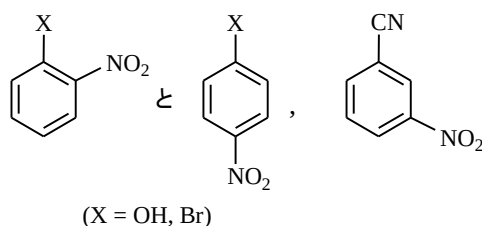
問 15.5 (a) OH 基を持つベンゼン（フェノール）の共鳴構造は以下に示すように、オルト位とパラ位に負電荷を持つ構造があり、この位置の電子密度が高い。Br 基をもつベンゼン（ブロモベンゼン）も同様である。



一方、CN 基を持つベンゼン（ベンズニトリル）の共鳴構造には、オルト位とパラ位に正電荷をもつ構造があり、この位置の電子密度が低い。

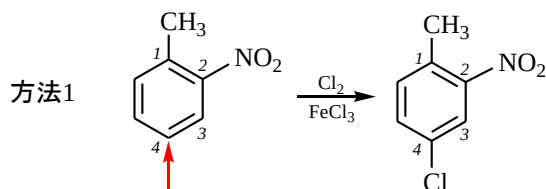


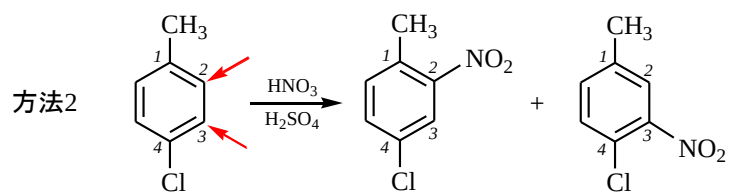
(b) 以上の共鳴構造からフェノールとブロモベンゼンからはオルト体とパラ体が、ベンズニトリルからはメタ体が生成すると考えられる。



(c) フェノール > ブロモベンゼン > ベンズニトリル

問 15.6 方法1が優れている。o-ニトロトルエンの4位は、パラ配向性のメチル基のパラ位であり、同時にメタ配向性のニトロ基のメタ位であるので、クロロ基は導入される。一方、p-クロロトルエンの3位はクロロ基のオルト位だが、メチル基のメタ位であるので、この場合は二種類の生成物が得られる。





問 15.7

