

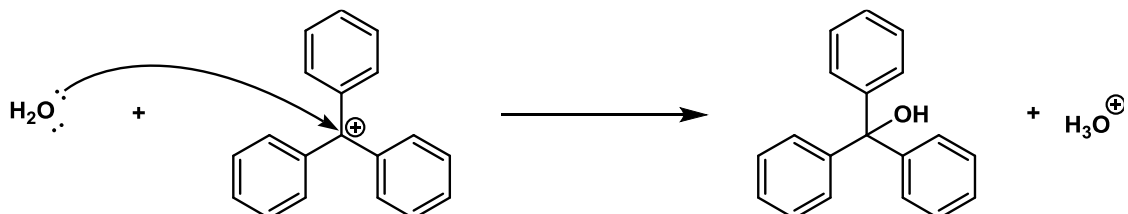
第3章 求核置換反応 の解答

問題 3.1

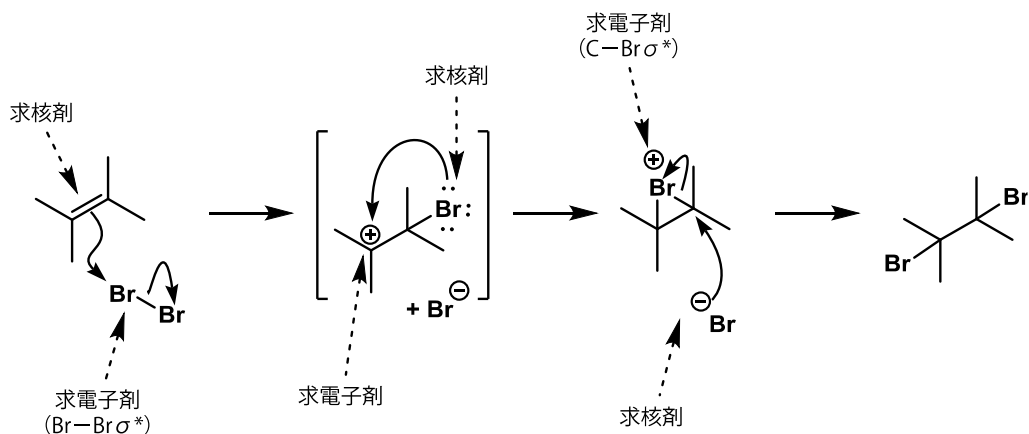
BF₃ 求電子剤 (空のp軌道)	AlCl₃ 求電子剤 (空のp軌道)	H₂S 求核剤 (S上の孤立電子対)
MeOH 求核剤 (O上の孤立電子対)	NaOH 求核剤 (O上の負電荷)	H₂O 求核剤 (O上の孤立電子対)

問題 3.2

水は求核剤で、カチオンは求電子剤である。



問題 3.3



問題 3.4

AlCl₃ ルイス酸	H₂S ルイス塩基 もしくは ブレンステッド塩基	FeCl₃ ルイス酸	H₃PO₄ ブレンステッド酸
---------------------------------	---	---------------------------------	--

AlCl₃ は、Al(III)中心上に電子対を受容することができるので、ルイス酸である。

H₂S は孤立電子対を供与することができるので、ルイス塩基である。また、(硫黄上の孤立電子対を使うことによって) プロトン受容体としても働くことができるため、ブレンステッド塩基としても働くが、それほど強くはない。

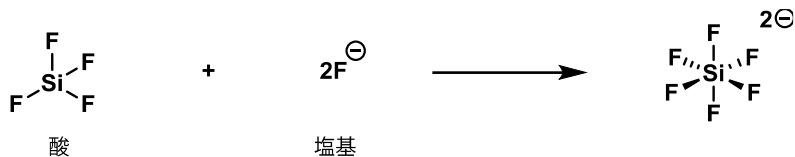
FeCl₃ は Fe(III)中心上に電子対を受容することができるので、ルイス酸である。

H₃PO₄ はプロトンを供与することができるので、ブレンステッド酸である。

問題 3.5



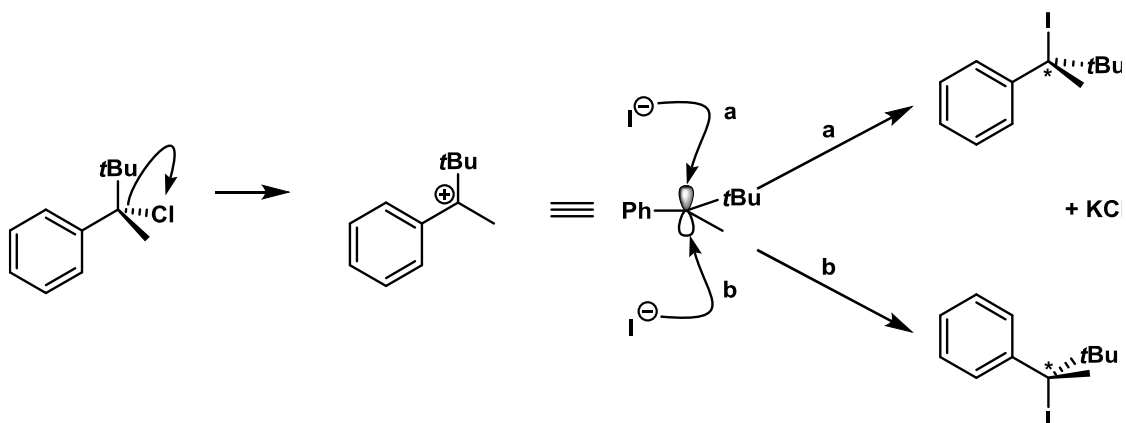
ニトロエタンはプロトンを失い共役塩基を生成するので、この場合、ブレンステッド酸である。水酸化物イオンは、ニトロメタンからプロトンを奪い水（水酸化物イオンの共役酸）が生成するので、ブレンステッド塩基である。



この例では、プロトンよりもむしろ電子が動くので、ルイス酸とルイス塩基となる。SiF₄は電子を供与することでルイス塩基として働いているフッ化物イオンから電子対を受容しているので、ルイス塩基として働いている。

問題 3.6

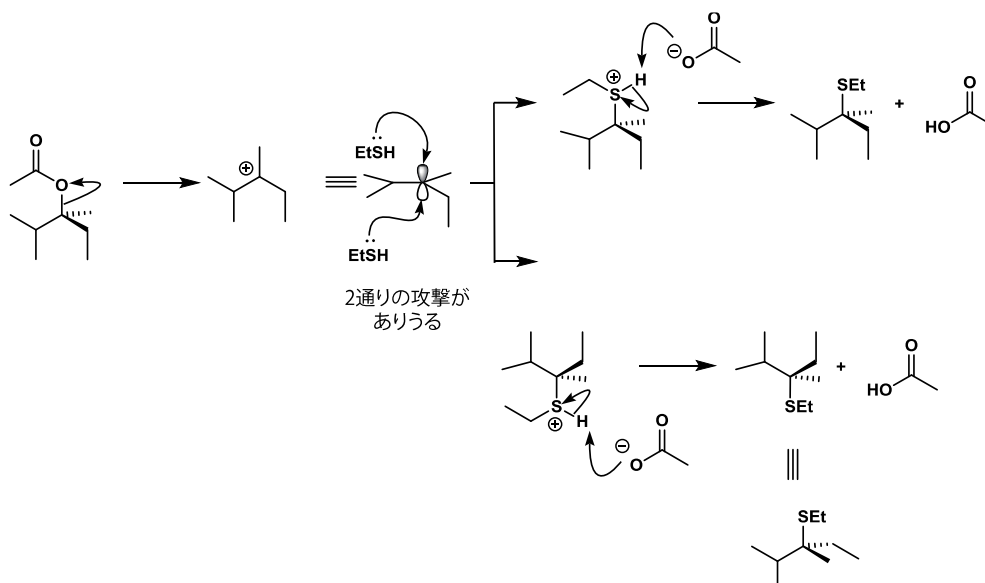
これはフィンケルシュタイン（Finkelstein）反応である。塩化物イオンが S_N1 条件でヨウ素に置き換わる。この反応の鍵は、生成した KCl がアセトンに不溶なことである。そのため、平衡が右側、すなわち、生成物のほうに偏る。平面的な遷移状態のため、生成物はラセミ混合物になる。



問題 3.7

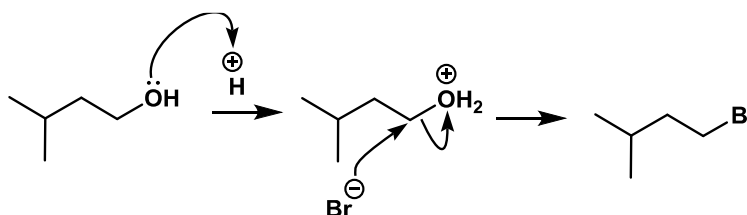
この反応で酢酸基（脱離基）は第三級炭素中心に結合しているので、S_N1 機構で進行する。＜キラル化合物の説明は第 2 章を見よ＞

チオールは第三級カルボカチオンを攻撃し、ラセミ体のチオエーテルを生成する。



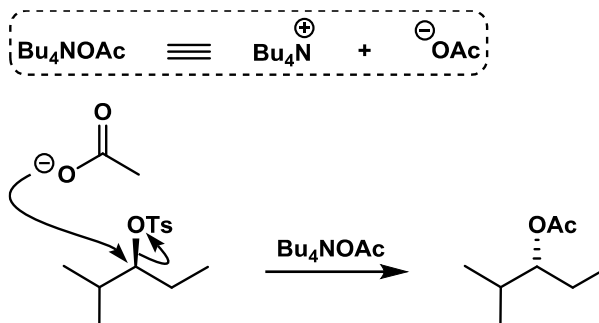
問題 3.8

脱離基が第一級炭素上にあるので、この反応は S_N2 機構で進行する。この反応が進行するには、アルコール基がプロトン化されなければならない。水酸化物イオンは酸性条件下では決して脱離基にはならない！ 一度、水酸化物イオンがプロトン化されれば、その反応機構は通常通り進む。



問題 3.9

S_N2 機構で反応が進行するので、反応機構的には立体中心を反転させる必要がある。

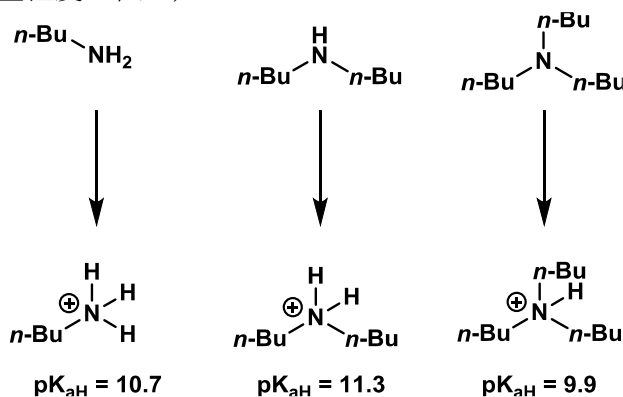


問題 3.10

この設問の鍵は pK_{aH} 値が与えられていることである。親酸すなわちプロトン化された分子種の pK_a である。ここに、溶媒との水素結合による窒素上の正電荷の安定化、およびアルキル鎖の誘起効果による窒素上の正電荷の安定化という二つの論点がある。

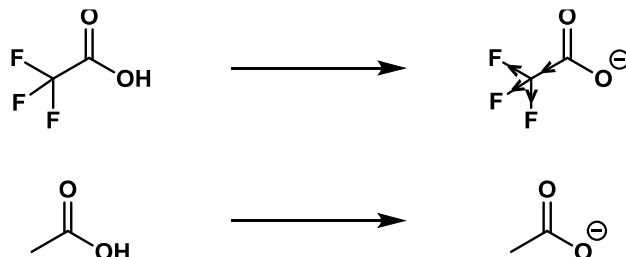
この例では、アルキル鎖を付加するほど誘起効果による安定化は増すが、溶媒との水素結合が少なくなると、この安定化は小さくなる。

ブチルアミンの場合、誘起効果による安定化は小さいので、安定化の大部分は溶媒との相互作用が要因である。ジブチルアミンでは、溶媒効果と誘起効果の両方によって実質的に安定化されている。ジブチルアミンはこのなかで最も酸性度が低い (pK_{aH} が最も高い) ので、塩基性は最も高くなる。最後に、トリブチルアミンでは安定化の大部分はアルキル鎖の誘起効果が占め、溶媒との水素結合による安定化は最低である。また、これは pK_{aH} 値が最も低く、このなかでは最も酸性度が高くなる (それゆえ最も塩基性度が低い)。



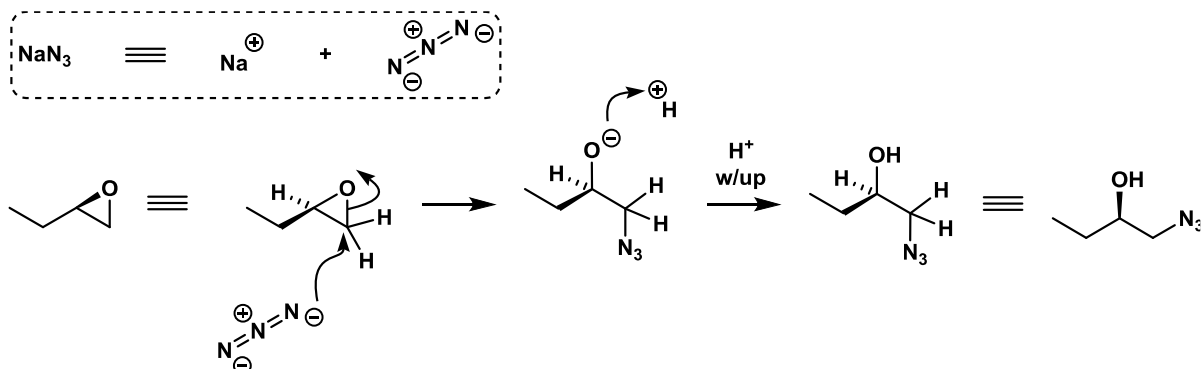
問題 3.11

トリフルオロ酢酸の pK_a は酢酸より低いので、酸性度はより高い。この理由の一つが、フッ素原子の電気陰性度が高いため、誘起効果 (σ 結合を通じて電子を引き寄せること) によりアニオンの安定化がさらに強められていることである。これは pK_a 値、すなわち酢酸は 4.76, トリフルオロ酢酸は -0.25, に強く表れている。



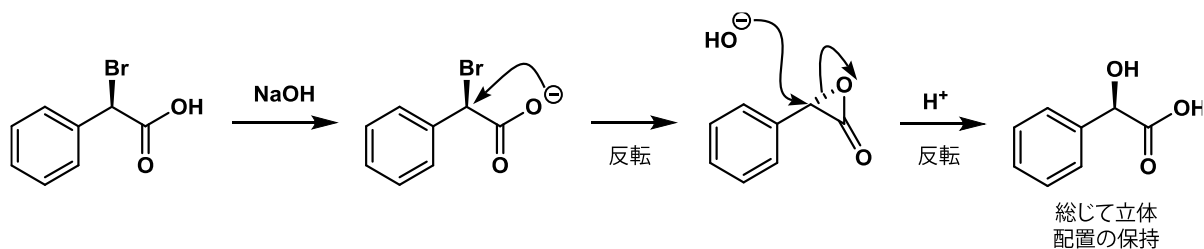
問題 3.12

アジドは S_N2 型の経路でエポキシドの最も空いた側から攻撃する。したがって、このことは、残った C-O 結合の立体配置が保持されることを意味する。



問題 3.13

この反応で、NaOH はカルボン酸を脱プロトン化して求核種であるカルボキシラートを与える。これは pK_a (カルボン酸はおおよそ 5, 水酸化物イオンの pK_{aH} は 15.7) から考えられる。酢酸イオンは臭素と置換することで分子内環化を起こし、3 員環のラクトン環を生成する (これは α -ラクトンともよばれる)。この反応は立体特異的であるため、酢酸イオンは臭素を背面から (C-Br σ^* 軌道) 攻撃し、反転する。ラクトン環は不安定で水酸化物イオンにより速やかに再開環する。この反応も立体特異的であり、LUMO が C-O σ^* であるので、図のように水酸化物イオンは分子の正面から攻撃する。すなわち、もう 1 回反転して全体では元の立体配置が保持されることになる。最後に酸で後処理をすると、図のような生成物が得られる。



問題 3.14

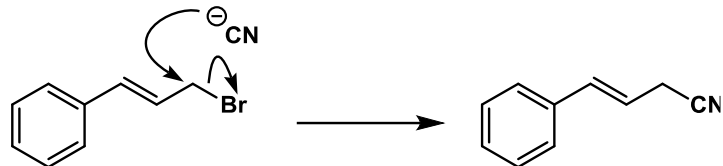
塩素は第三級炭素に結合しているので、反応経路は S_N1 であり、反応速度 = k [基質] となる。

- (a) 基質濃度が 2 倍になれば，反応速度は 2 倍になる．
(b) 求核剤の濃度が半分になっても，反応速度は影響を受けない．

問題 3.15

この問題は見た目ほど単純ではない．脱離基の臭素は第一級なので反応経路は S_N2 であろう．しかし，求核剤は $C-Br$ σ^* 軌道を直接攻撃する必要はない．もう一つの経路として S_N2' 機構でのアルケンの攻撃も考えられる．

S_N2 機構



S_N2' 機構

