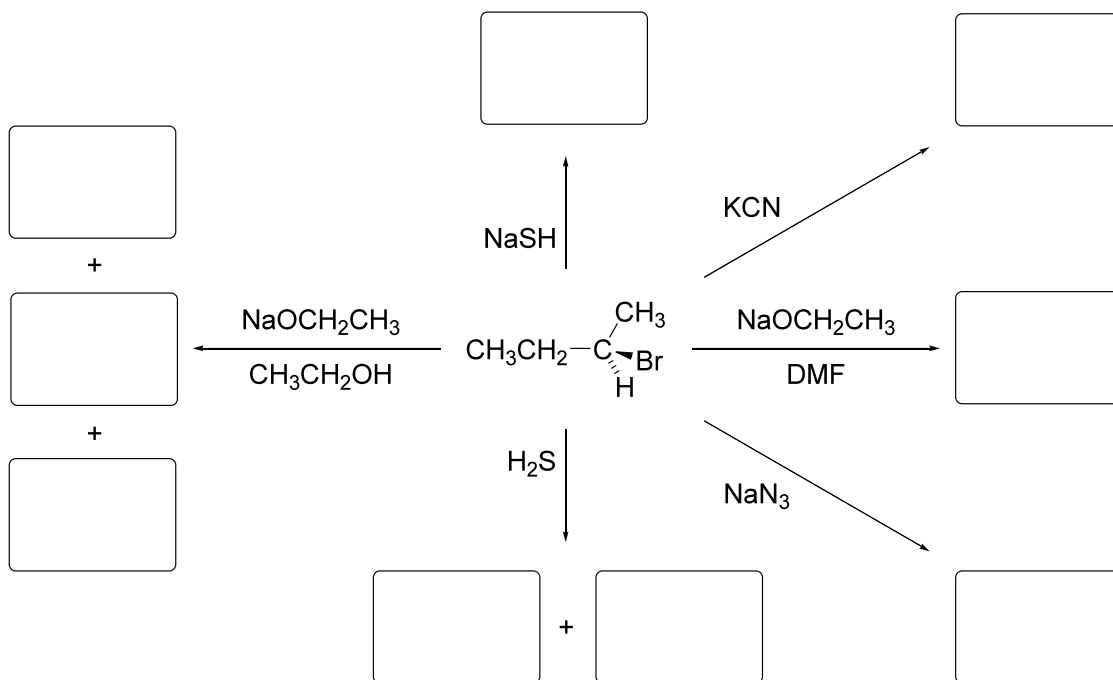
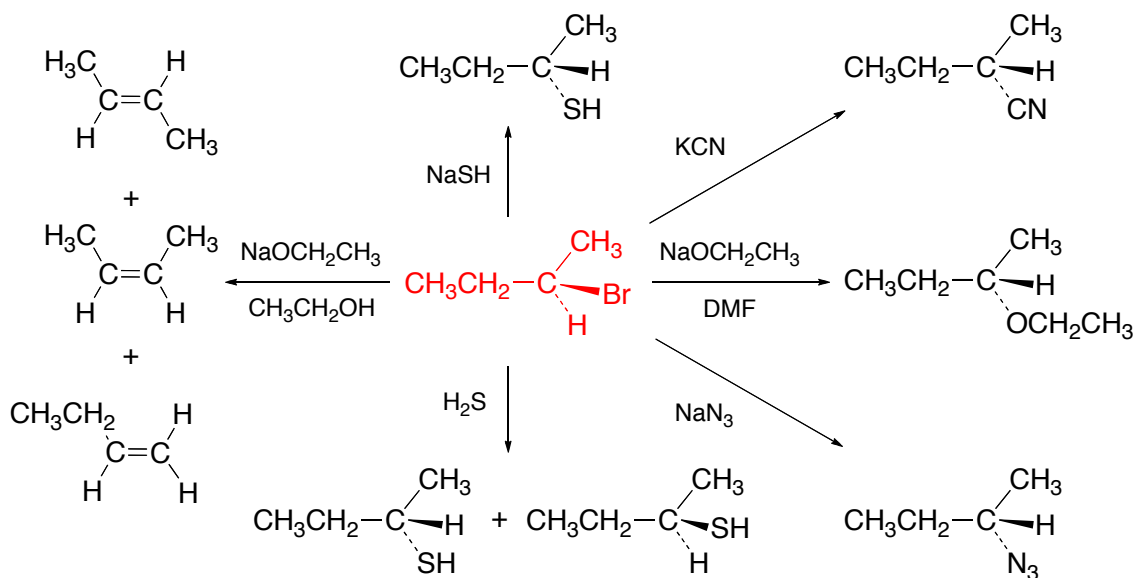


『有機化学』章末問題解答 9 章

1. 幾何異性体や立体異性体を考慮し、次のスキームの空欄に入る構造式を示せ。



【解答】 スキームは次のようになる。



2. メタンの一つの水素を $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{SH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ に置き換

えた化合物に関する次の問いに答えよ。

- a. エタノールと加熱したときに反応する化合物はどれか。反応が速い順に化合物を並べよ。
- b. *p*-トルエンスルホン酸エチルと加熱したときに反応する化合物はどれか。反応が速い順に化合物を並べよ。

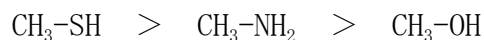
【解答】メタンの一つの水素を置き換えた化合物は、それぞれ $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ (メチルアミン), $\text{CH}_3\text{-OH}$ (メタノール), $\text{CH}_3\text{-F}$ (フルオロメタン: フッ化メチル), $\text{CH}_3\text{-SH}$ (メタンチオール: メチルメルカプタン), $\text{CH}_3\text{-Cl}$ (クロロメタン: 塩化メチル), $\text{CH}_3\text{-Br}$ (ブロモメタン: 臭化メチル), $\text{CH}_3\text{-I}$ (ヨードメタン: ヨウ化メチル) である。

- a. エタノールは求核剤として働くので、エタノールと加熱したときに反応する化合物は求電子剤である $\text{CH}_3\text{-F}$, $\text{CH}_3\text{-Cl}$, $\text{CH}_3\text{-Br}$, $\text{CH}_3\text{-I}$ の四つの化合物である。ハロゲンの原子番号が大きいものほど脱離性が高く (p. 182), 反応が進行しやすいことから、これらを反応が速い順に並べると、



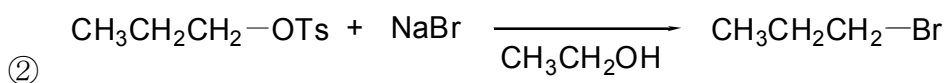
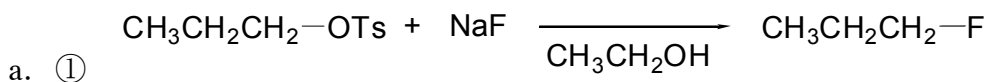
となる。

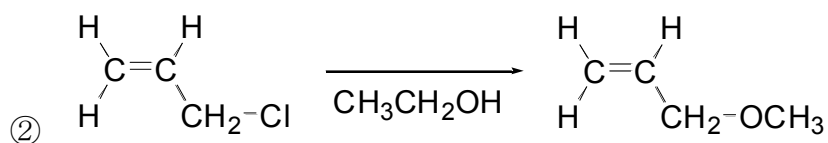
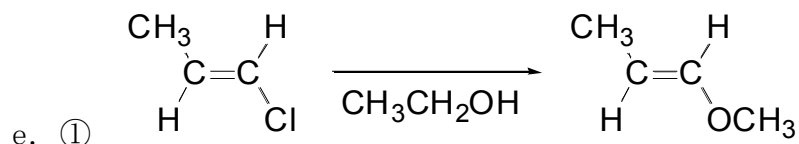
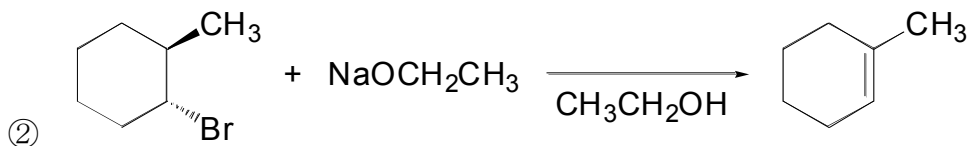
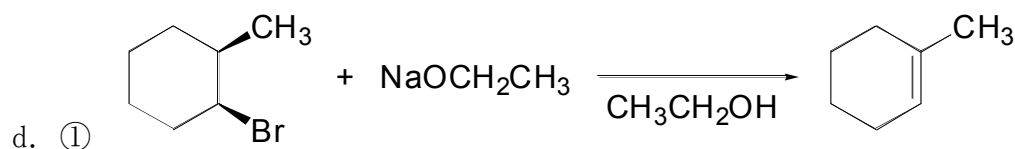
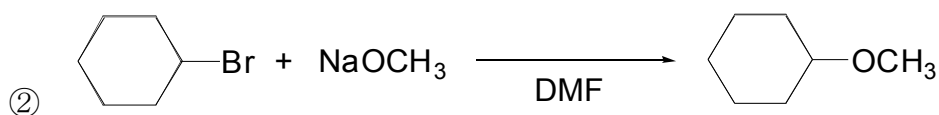
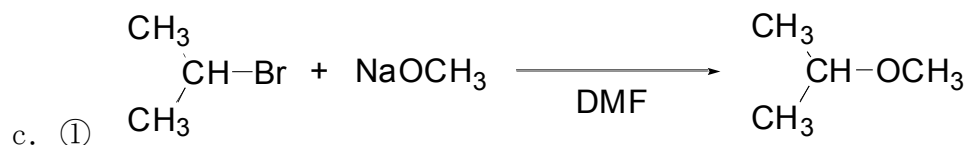
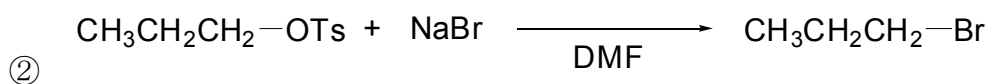
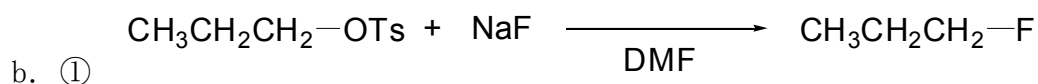
- b. *p*-トルエンスルホン酸エチルは求電子剤として働くので、*p*-トルエンスルホン酸エチルと加熱したときに反応する化合物は求核剤である $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-SH}$ である。求核部位となる原子が大きいほど、また、電子密度が高いほど求核性が高くなることから (p. 181), これらを反応が速い順に並べると、



となる。

3. 次に示した①と②の反応のうち、一方の反応は容易に進行するが他方の反応は進行しにくい。その理由を説明せよ。





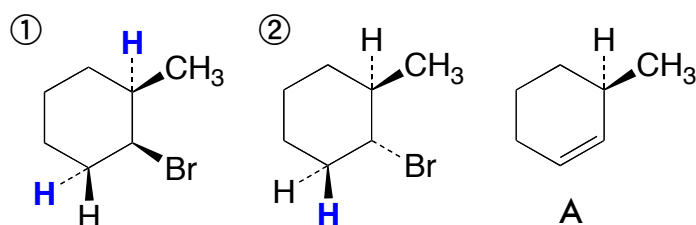
【解答】a. $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応における求核剤の溶媒和の有無による求核性の違いを問うている (p. 183). エタノールのようなプロトン性溶媒中では、フッ素イオンのように核のまわりに電子が引き付けられている小さなアニオンは、強力な水素結合によって溶媒和し、結果的に大きな会合イオンとなって求核性が低下する。よって、求核性が低いフッ素イオンの反応である①は反応が遅く、相対的に求

核性が高くなった臭素イオンの反応である②は反応が速くなる。

b. S_N2 反応における求核剤の溶媒和の有無による求核性の違いを問うている (p. 183). DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド) のような非プロトン性極性溶媒中では, エタノール中で見られるような溶媒和による求核剤の会合の影響は低く, 立体的に小さく, かつ, 大きな負電荷をもつもののほうが求核性は高くなる. よって, 小さなアニオンであるフッ素イオンの反応である①は反応が速く, 大きなアニオンである臭素イオンの反応である②は反応が遅くなる。

c. S_N2 反応における基質の構造と反応速度の関係を問うている (p. 180). S_N2 反応は炭素-臭素結合と 180 度をなす方向から求核剤が接近してくることから, この部分が立体的に空いていれば反応は進行しやすく, また, 塞がれていれば反応は進行しにくくなる. ①は鎖状構造の化合物であり, 炭素-臭素結合と 180 度をなす方向は立体的に塞がれてはいないが, ②は環状構造ゆえ, 炭素-臭素結合と 180 度をなす方向は立体的に塞がれている. よって, 求核剤が接近しやすい①は反応が速く, 接近しにくい②は反応が遅くなる。

d. E2 反応における基質の構造と反応速度の関係を問うている (p. 188). ①の基質の場合には臭素に対してアンチペリプラナーな位置関係をとることができる水素は二つ (青太字) 存在し, ②の基質の場合には一つ存在する. ①の基質において E2 反応が進行すると, 問題のスキームに示した生成物と下図 A の二つがはじめに生成するが, 下図 A はより安定なスキーム中の生成物に異性化する. ②の基質の場合には下図 A しか生成できず, これがすべて異性化してスキーム中の生成物が得られる. この異性化過程が入る分, ②の反応が遅くなる。



e. S_N2 反応における基質の構造と反応速度の関係を問うている (p.180). ①のように sp^2 混成の炭素にハロゲンが結合している場合, 炭素と塩素のあいだに若

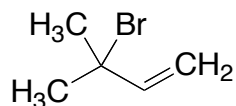
干の二重結合性が生じるため炭素－ハロゲン結合は安定であり，求核置換反応は進行しにくい (p.175)．②のようにアルケンの隣の位置であるアリル位は，共鳴によってカチオンが比較的安定に存在できることから (p.116)，この位置の炭素－ハロゲン結合は解離しやすく，求核置換反応は容易に進行する．

4. 分子式 C_5H_9Br で示される化合物のすべての異性体に関する次の問いに答えよ．

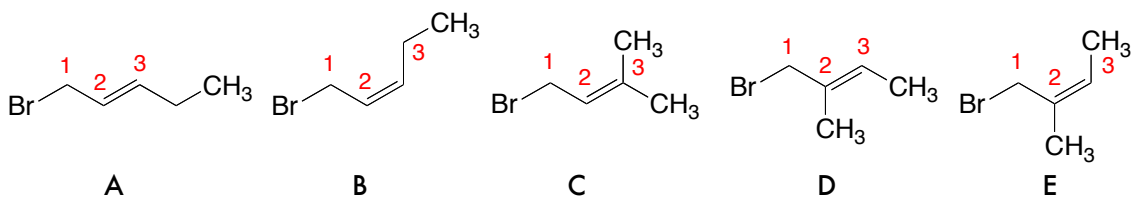
- S_N1 反応が最も進行しやすい化合物の構造式を示せ．
- S_N2 反応が最も進行しやすい化合物の構造式を示せ．
- S_N2 反応によって立体化学が反転する化合物の構造式を示せ．
- S_N1 反応や E1 反応，E2 反応は進行するが， S_N2 反応はほとんど進行しない化合物の構造式を示せ．
- E1 反応や E2 反応によって同じ主生成物が得られる化合物の構造を示せ．

【解答】分子式 C_5H_9Br で示される化合物は不飽和度 (p. 124) が 1 であり，二重結合か，あるいは環構造を一つもつ化合物である．

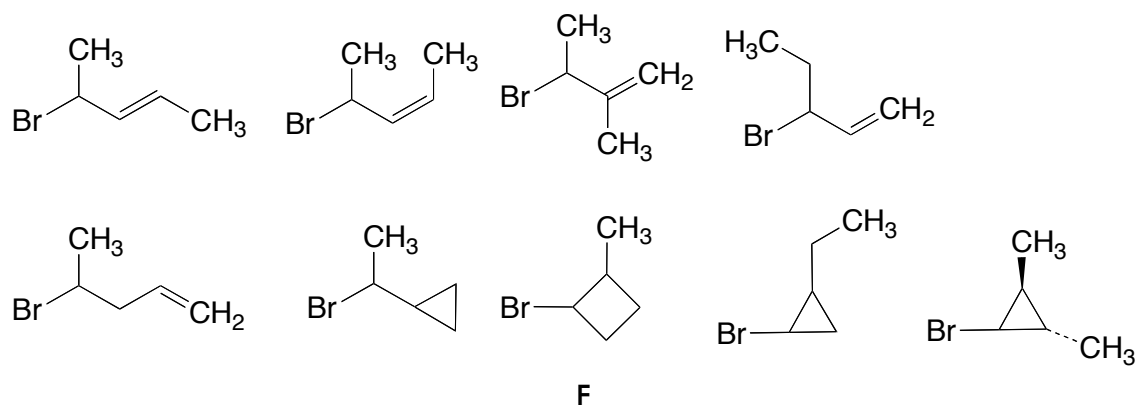
a. S_N1 反応はカチオン中間体を経由する反応であり，二重結合の隣の位置（アリル位）で，かつ，よりアルキル置換基が多い臭化物で反応が進行しやすい．よって下図の構造をもつ化合物が最も進行しやすい．



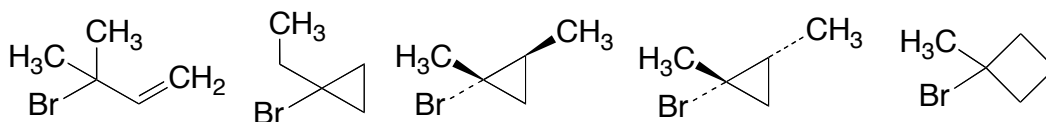
b. S_N2 反応では，基質と求核剤間の立体反発がその可否を決める大きな要因となっており，二重結合の隣の位置（アリル位）で，かつ，反応点の周りに求核剤が接近しやすい，アルキル置換基が少ない第一級の臭化物で反応が進行しやすい．第一級の臭化アリル誘導体は次の A～E の五つが考えられるが，反応点に近い 2 位にメチル基をもつ D と E は求核剤が接近しにくい．電子供与性であるアルキル基の存在によって臭素イオンの脱離が促されることから，二重結合にメチル基が二つ結合している C が最も S_N2 反応が進行しやすい化合物である．



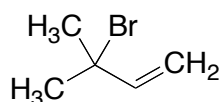
c. S_N2 反応が進行し、かつ Walden 反転した生成物が得られるものはキラルな第二級臭化物であると考えられる。キラルな第二級臭化物は次の **九つ** の化合物が考えられるが、**F** は炭素－臭素結合と 180 度をなす方向が立体的に塞がれているので S_N2 反応は進行しにくい。よって、**F** の他の六つの化合物が考えられる。



d. S_N1 反応や E1 反応, E2 反応は進行するが, S_N2 反応がほとんど進行しない化合物は第三級臭化物であると考えられる。よって, 次の五つの化合物が考えられる。うち二つはジアステレオマーの関係にある。



e. E1 反応と E2 反応がともに進行することから, 基質は第三級臭化物であると考えられ, 先の問題 d の解答と同じである。一般に, カチオン中間体を経る E1 反応は熱力学的に安定な化合物 (多置換アルケン) を生成する傾向があり, また, 塩基の攻撃によって進行する E2 反応は多数の水素をもつところからプロトンを引き抜く傾向があるので, 上記五つの化合物のうちともに同じ生成物がえられるのは下図の化合物である。



5. 1-フェニルプロパンのの一つの水素が臭素に置き換わった化合物に関する次の問いに答えよ。

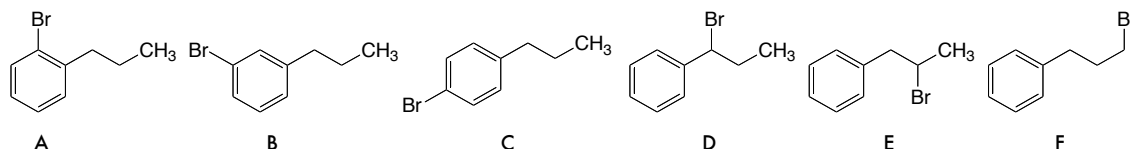
a. エタノール中ナトリウムエトキシドと反応させると, 脱離反応が進行しフェ

ニルプロペンが生成した．この脱離反応が最も進行しやすい化合物の構造式を示せ．また，その理由を述べよ．

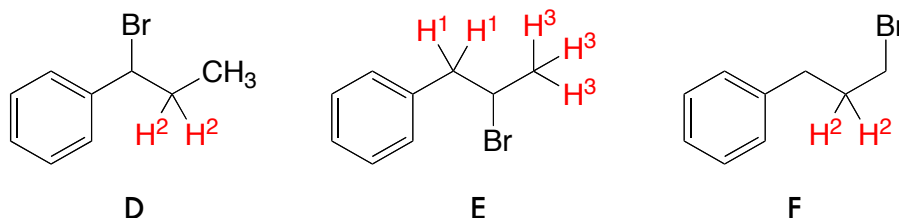
b. エタノール中ナトリウムエトキシドとの反応では，複数の異性体を生じる化合物と 1 つの生成物しか与えない化合物がある．1 つの生成物しか与えない化合物の構造式を示せ．

c. *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中ナトリウムエトキシドと反応させると，置換反応が進行しフェニルプロパノールのエチルエーテルが生成した．この置換反応が最も進行しやすい化合物の構造式を示せ．また，その理由を述べよ．

【解答】 1-フェニルプロパンのの一つの水素を臭素に置き換えた化合物は，次の **A～F** の 6 種類が考えられる．



a. ベンゼン環上に臭素をもつ **A～C** は脱ハロゲン化水素反応が進行しにくい．フェニルプロペンを生成するのは **D～F** の化合物である．ナトリウムエトキシドとの反応によってフェニルプロペンが生成するためには，**D** と **F** は 2 位の水素 (H^2) が引き抜かれ，また，**E** では 1 位の水素 (H^1) か 3 位の水素 (H^3) のどちらかが引き抜かれればよい．水素が引き抜かれたあとの共役塩基の安定性を考えてみると，ベンゼン環と共鳴するベンジルアニオン誘導体が最も安定であり，それゆえ，1 位の水素 (H^1) が最も酸性度が高い．よって，最も反応が進行しやすいのは，酸性度の高い水素を引き抜くことによって E2 反応が容易に進行する **E** である．

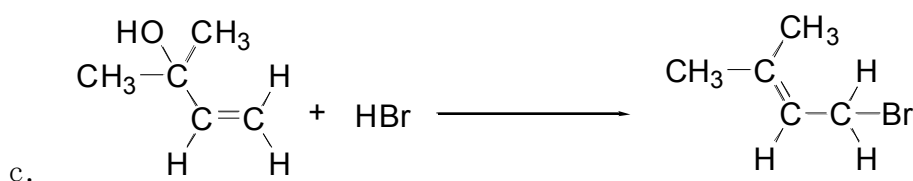
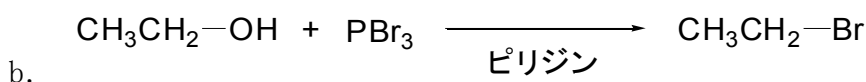
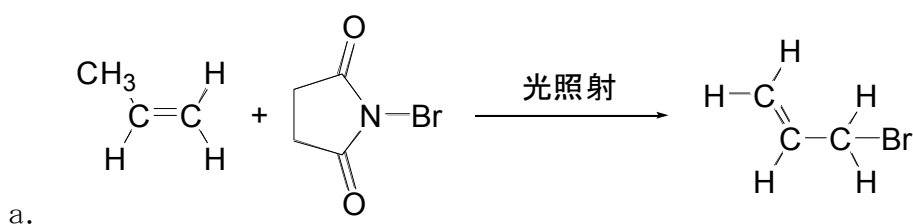


b. エタノール中ナトリウムエトキシドの反応では，ベンゼン環上に臭素をもつ **A～C** はまったく何の変化も起こらず，**D～F** では E2 反応が進行する．E2 反応で一つの生成物しか生じないのは **F** であり，このときの生成物は 3-フェニル-1-

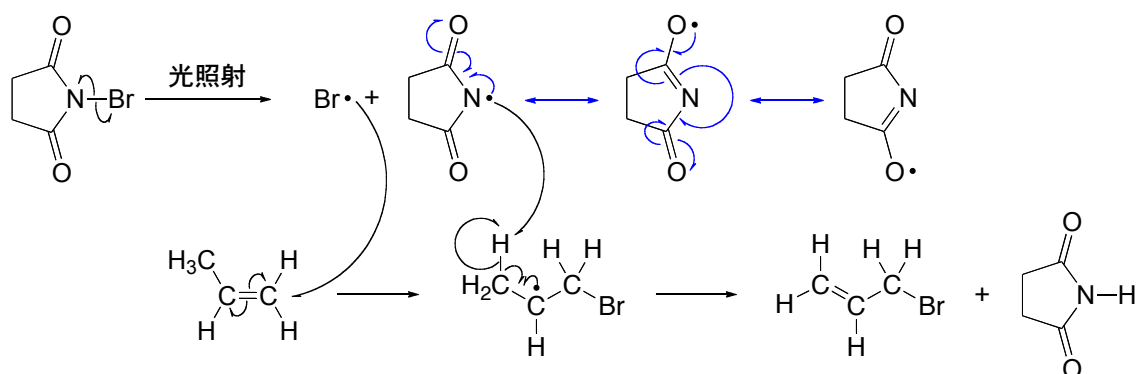
プロペンである。

c. DMF 中ナトリウムエトキシドの反応では，ベンゼン環上に臭素をもつ A～C はまったく何の変化も起こらず，D～F では S_N2 反応が進行する．臭素イオンが解離した化合物の安定性を考えてみると，ベンゼン環と共鳴するベンジルカチオン誘導体が最も安定であり，それゆえ D が最も速く反応する．

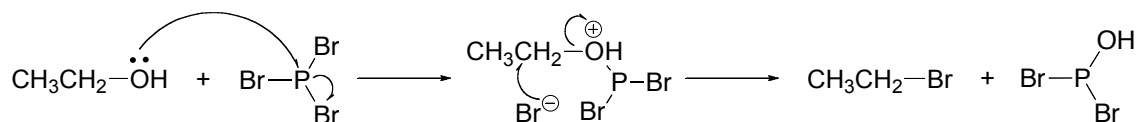
6. 矢印を用いて電子の動きを示し，次の反応の反応機構を説明せよ．



【解答】a. 光照射下の反応はラジカル反応なので電子は一電子ずつ動き，それゆえ，片矢印で電子の動きを示す必要がある．まず，光エネルギーを吸収して最も不安定なイミド窒素－臭素結合がホモリシス開裂する．生成したイミドラジカルは複数の共鳴構造をとること（青線）から比較的安定であり，不安定な臭素ラジカルがプロペンに付加する．ラジカルは電子が不足した種であり，それ故，より置換基の数が多いラジカルを生成するように付加する．生成した炭素ラジカルを解消するように β 位の水素をイミドラジカルが引き抜き，アルケンが生成する．



b. アルコールの酸素上にある非共有電子対が三臭化リンを攻撃し、リン上にある臭素と置換反応が進行する。脱離した臭素イオンがリンと結合した酸素の付け根の炭素を攻撃して、臭化エタンを生成する。



c. アルコールが臭化水素によってプロトン化される。水が脱離し、生じる第三級のアリルカチオンを補うように二重結合が移動して末端の炭素上に臭素イオンが攻撃し、臭化プレニルが生成する。

