

カルボカチオンの生成 (★ベンジル、アリル、三級は特に生成しやすい)

- ① ハロゲン化物の自発的開裂 (SN1, E1 の前半)
- ② アルコールのプロトン化続いて脱水 (酸触媒のSN1, E1 の前半)
- ③ エーテルのプロトン化続いて脱アルコール
- ④ オレフィンへのプロトン化
- ⑤ オレフィンへのカルボカチオンの付加
- ⑥ ハロゲン化物のルイス酸に触媒された開裂 (アルキル、アシル)

カルボカチオンの反応 (★いくつかの反応が同時に進行、競争することがある)

- ① (β位)プロトンを塩基(求核試薬)に奪われてアルケンとなる (E1 の後半)
- ② 求核試薬(塩基)と結合する (SN1 の後半)
- ③ 転位してより安定なカルボニウムイオンとなる
- ④ アルケンに付加してより大きなカルボニウムイオンを生成する
- ⑤ 芳香族に付加して続いて脱プロトンし、芳香族アルキル(アシル)置換する

**問題 14・1** a) *cis*-4-プロモシクロヘキサノールと OH<sup>-</sup> の反応がかりに反転を伴うとすれば、どんな生成物が得られるか。 b) 反転が起こらないとすればどうか。 c) 置換反応を研究する場合、常に光学活性な化合物を用いる必要があるか。

**問題 14・4** 80% エタノール中 55°C で、臭化イソプロピルはつぎの速度式に従って水酸化物イオンと反応する。ここで速度は mol/l・sec として表わした。

$$\text{反応速度} = 4.7 \times 10^{-5}[\text{RX}][\text{OH}^-] + 0.24 \times 10^{-5}[\text{RX}]$$

[OH<sup>-</sup>] がつぎのような場合、何%の臭化イソプロピルが S<sub>N</sub>2 機構で反応するか。

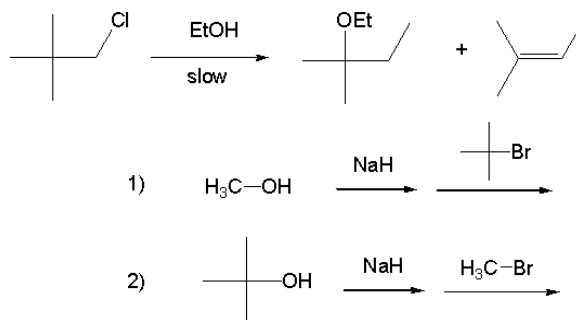
- a) 0.001 モル, b) 0.01 モル, c) 0.1 モル, d) 1.0 モル, e) 5.0 モル。

問 A

1) 塩化ネオペンチル(右式の左辺)の求核置換反応は大変遅い。なぜか。

2) エタノール中で反応させると、ゆっくりとはあるが、2-エトキシ-2-メチルブタンと 2-メチル-2-ブテンを生成する。反応機構を説明せよ。

ヒント: 転位生成物ができたということは、中間体は?



問 B 右の反応式(1)と(2)の主生成物はなにか。

**問題 11・13** ヨウ化水素が塩化ビニルに付加すると 1-クロロ-1-ヨードエタンが生成する(しかしその付加速度はエチレンへの付加に比べておそい)。 a) 塩化ビニルへの付加の最初の段階で生成するカルボニウムイオンの構造式を書け。 b) エチレンへの付加ではどうか。 c) 反応の相対的な速度から判断すると、どちらのカルボニウムイオンが安定と思われるか。 d) その安定性の差を説明せよ。 e) 塩化ビニルから 1-クロロ-2-ヨードエタンが生成すると仮定した場合に生成すると考えられるカルボニウムイオンの構造式を書け。 f) 実際の付加の配向性から判断すれば、塩化ビニルから生ずるカルボニウムイオンのどちら——a) か e)——がより安定か。 g) その安定性の差を説明せよ。 h) 塩化ビニルへの求電子付加の反応性を制御しているのは、誘起効果と共鳴効果のどちらか。 i) 配向性を制御しているのはどちらの効果か。

【クロロベンゼンの配向性との類似に気づくこと】

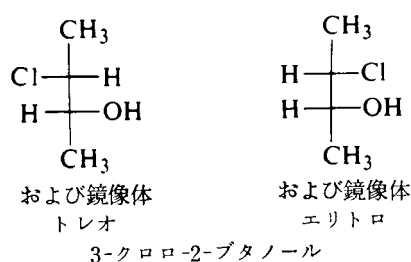
14. 光学活性 2-ヨードオクタンを  $\text{Na}^{131}\text{I}$  (放射性ヨウ素) を含むアセトン溶液として放置すると、ハロゲン化アルキルの光学活性は失われ、初め結合していた普通のヨウ素が放射性ヨウ素と交換していることがわかった。これらの反応速度は  $[\text{RI}]$  と  $[\text{I}^-]$  の両者に依存する。またラセミ化反応の速度は同位体交換のちょうど2倍である。この実験結果は1935年 E. D. Hughes (ユニバーシティ・カレッジ, ロンドン) が発表したものであり、これで  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の立体化学が確立されたと考えられる。各分子は置換反応を受ければその立体配置は反転する。なぜこの結論が正しいといえるかを正確に説明せよ (ヒント: 一度にハロゲン化アルキル1個をとり、置換反応したときどうなるか考えよ)。

転位

**問題 11・3** ベンゼンは  $\text{AlCl}_3$  の存在下で a) 臭化 *n*-プロピルと反応してイソプロピルベンゼンを生成する。 b) 臭化イソブチルと反応して *tert*-ブチルベンゼンを生成する。 c) 臭化ネオペンチルと反応して *tert*-ペンチルベンゼンが生成する。これらの事実を説明せよ。

問題 c. フェノールは工業的にはクメン法によって合成されてきた。クメンヒドロペルオキシドを酸触媒で分解すると、フェニル基の転位を伴って、加水分解後にアセトンとフェノールが生成する。(i) この反応機構を調べよ。(ii) 実際にはフェニル基の方がメチル基よりも転位能が高いが、もしメチル基が転位するとしたら、最終生成物は何か。(iii) Hofmann 転位でも Beckmann 転位でもフェニル基の方がメチル基よりも転位能が高い。さらに、アニシル基の方がフェニル基よりも転位能は優れている。反応機構に基づいてこれを説明せよ。

立体化学 5. 2-ブテンに塩素水を付加させると 2,3-ジクロロブタンだけでなくクロロヒドリンである 3-クロロ-2-ブタノールも生成する。 *cis*-2-ブテンからは トレオクロロヒドリンだけがまた *trans*-2-ブテンからは エリトクロロヒドリンだけが得られる。クロロヒドリン生成の立体化学は? その理由を説明せよ。



問題 A. ナフタレンのスルホ化を発煙硫酸を用いて比較的低温で行うと、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸が得られる。反応を比較的高温で長時間行うと、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸が得られる。スルホ化が可逆反応であるとして、この生成機構を考えよ。

反応選択性・配向性は、「速度論的支配」 kinetic control で議論される。しかし、平衡反応となるときには、「熱力学的支配」 thermodynamic control を考慮する。