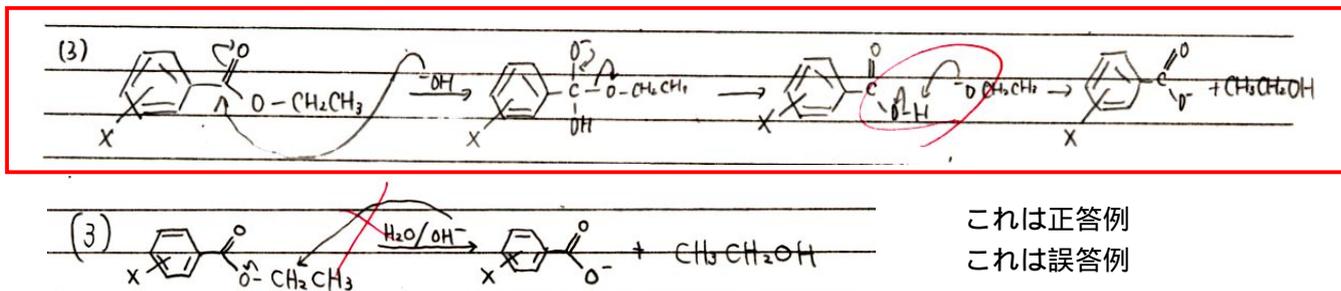
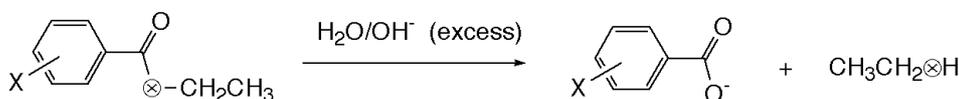


講評 問3 .

エステルアルカリ性加水分解（ケン化）の反応速度の置換基依存性を問う誘導に、小問(3)としてその反応機構を書かせた。要するに典型的な求核アシル置換反応で、第9, 10章の基本中の基本である。スキャンして貼った解答例のように8名が正答したが、驚くべきことに下の誤答を書いた者が実に6名いる。

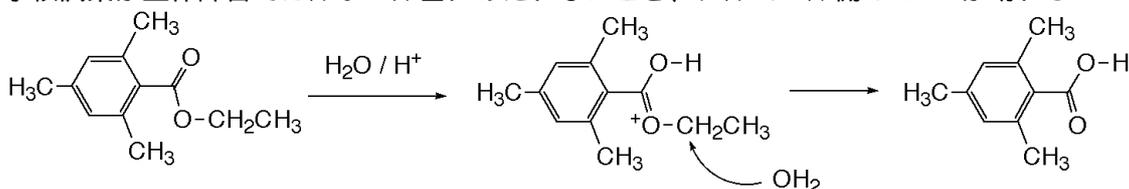


授業では、宿題におけるこの種の誤りが多いことに触れて、同位体を用いた古い研究で、ラベル原子（下式にxで記した）が酸側とアルコール側のどちらに移るかという実験を紹介した。結果は100%アルコール側に移る。エチルエステルの代わりに光学活性 sec-ブチルエステルを用いて立体化学を追跡すれば、100%保持で進行する（誤答例の S<sub>N</sub>2 型なら立体反転、また、S<sub>N</sub>1 とすればラセミ化も起こるはず）。証拠は多い。



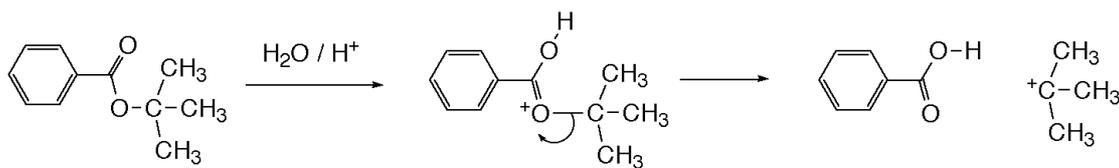
さて、折角の機会に、少々アドバンスな話題を提供しよう。塩基触媒で、アシル側の C-O を切断する2分子反応を、formalism の好きな人は、B<sub>AC</sub>2 と呼ぶ。B は塩基、AC はアシルの意味である。通常ケン化は B<sub>AC</sub>2 で進むと言ってよい。

まれに、求核試薬が立体障害でカルボニル基にあたれないとき、アルコール側の C-O が切れる：



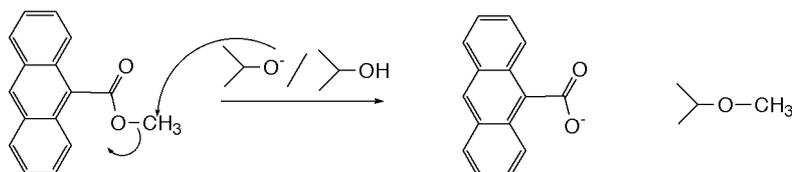
この機構は A<sub>AL</sub>2 と書かれる。酸 (A) 触媒でアルコール (AL) 側の切れる2分子反応といった意味である。

また、アルコール部分が3級だと、そこから見て S<sub>N</sub>1 の可能性もないわけではない：



この機構は A<sub>AL</sub>1 と書かれる。1 は1分子の意味である。

さて、先の誤答例は、B<sub>AL</sub>2 と言うべきものであろうことがおわかりと思う（アルコール側から見たら S<sub>N</sub>2）。この機構も条件が整えば可能性はある。それは、求核性の高い試薬が立体の空いているアルコール部分を攻撃できる時（例えばメチル）かつ、カルボニルが立体障害を受けているかカルボン酸の脱離能が強いときである。可能だとは言ってもやはり、反応機構としてはまれなのである。



以上のように、特別な状況で特別な機構が働くこともある。しかし、これらを考慮してもなお、設問の物質は通常のケン化機構に従って反応すると予想できる。異常な状況ばかりを勉強して基本をおろそかにしてはいけない。ややこしい符丁も、学部学生ではまだ知らなくて良い。最も基本的で一般的な求核アシル置換だけをしっかり復習しておこう。『求核アシル置換は、酸性でも塩基性でも、求核アシル付加続いて脱離の多段階反応である』『カルボニル基の立ち上がりが求核アシル付加反応の源』