

「異性体、配向性」

安定な中間体を経る方向に反応は速く進む、すなわち「配向性」が決まる。

正確には、『安定な遷移状態を経る方向』と表現するべきであるが、遷移状態になるべく近い中間体の議論で代用するのである。中間体に働く安定化要因は遷移状態にも同様に働くと考えられるから。

縮合多環芳香族、複素芳香族の例

問 1. ナフタレンの芳香族求電子置換反応は、 α 位と β 位のどちらが起こりやすいか。アントラセンではどうか。アシル化など一例をとり、反応中間体を描いて考えよ。

問 2. アニリンの芳香族求電子置換反応は、 o, p 位と m 位のどちらが起こりやすいか。

ピロールの芳香族求電子置換反応は、2位と3位のどちらが起こりやすいか。

問 3. ニトロベンゼンの芳香族求電子置換反応は、 o, p 位と m 位のどちらが起こりやすいか。

ピリジンの芳香族求電子置換反応は、2、3、4位のどちらが起こりやすいか。

【反応活性と配向性について、ピロールはアニリンに似ている、ピリジンはニトロベンゼンに似ていると言われていることを確認せよ】

問 4. ピリジン-N-オキシドの芳香族求電子置換反応は、2、3、4位のどちらで起こりやすいか。

置換基効果

問 5. アセトンの α -臭素化を酸触媒で行うときの反応機構を記せ。また、エノール型のオレフィンに対して臭素付加するとき、なぜ選択的に臭素原子が2位側（酸素原子の結合していない方の炭素側）へ結合するのか。機構を描いて説明せよ。

【フェノールの臭素化反応が o, p 配向であることとの類似に気付くこと】

問 6. 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】

芳香族求核置換反応

ニトロベンゼンのニトロ基は m 配向性を有すると表現されるが、それは芳香族求電子置換反応を話題にした場合である。ニトロベンゼンの芳香族求核置換反応では、 o, p 位が活性である。芳香族は本来電子豊富であるからこれを電子欠乏的にせねばならない。だから、不活性化置換基が結合している場合か、ピリジン性窒素を含む複素芳香族の場合に限って求核置換反応は起こる。

問 7. フッ化ピクリル (2,4,6-トリニトロフルオロベンゼン) をアルカリ加水分解して、ピクリン酸が得られる。反応機構を示せ。

問 8. 3-ニトロフルオロベンゼンと4-ニトロフルオロベンゼンではどちらが求核置換反応において活性が高いか。

【共鳴効果は o, p 位に現れることを確認せよ】