

有機反応化学

第12回

2019年7月12日

合成ルート構築

大学院理学系研究科化学専攻

後藤 佑樹

質問/コメント集 ～芳香族求電子置換反応～

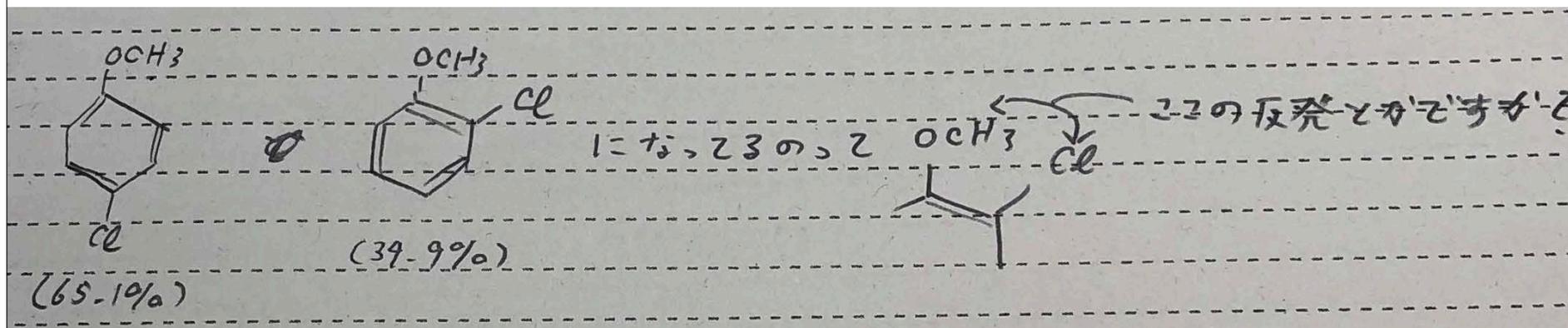
- ・ -Clは誘起効果があるのは分かりましたが、
例えば-OHなどはそのような効果が無いのでしょうか？

非常によい質問。

ヒドロキシ基は、共鳴効果としては電子供与性を、
誘起効果としては電子求引性を示します。

その度合いとして、圧倒的に共鳴効果の影響が大きいので、あの様な反応性を示します。
ややこしいので、前回の講義では省略しました。

ちなみに、ニトロ基は、共鳴効果としても、誘起効果としても電子求引性を示します。



- ・ o/p配向の時に、oとpのどちらが優位かの判断はできますか？

質問/コメント集 ～カルボニル化合物～

- ・ホルムアルデヒドって英語だとformaldehydeなんですね。
この“form”ってどういう意味ですか？

質問/コメント集 ~その他~

なんで $-N^{02}$ 7 $O \rightarrow N^+ \leftarrow O$ になつてくたしょうか!
↓ $O \equiv N^+ \leftarrow O$ にはなつないんではないですか?

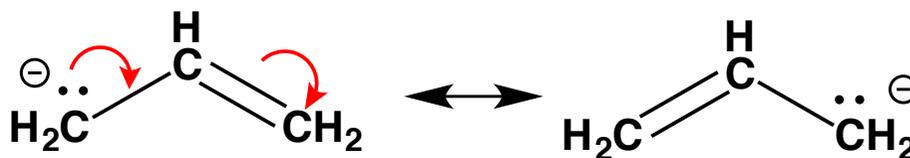
$O \rightarrow N^+ \leftarrow O$ になつてくた
↓ $O \equiv N^+ \leftarrow O$

★★★ (現時点では)

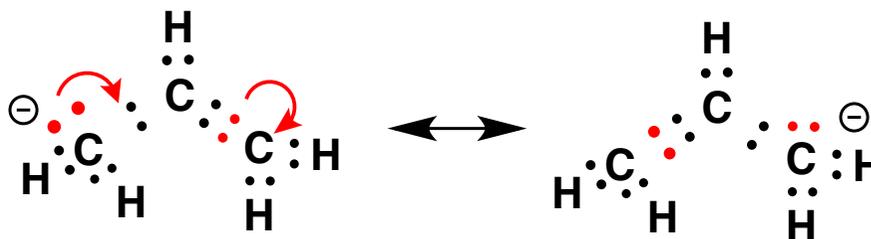
最終的には★★

共鳴構造式の書き方

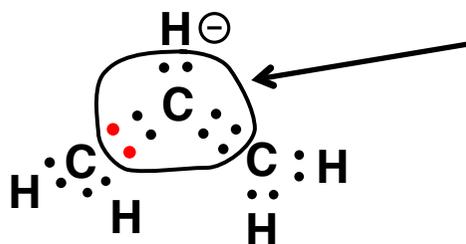
- 注1 不自然な形式電荷をもつLewis構造式は除く (eg. +2や-2の電荷等)
- 注2 Lewis構造式を描く場合、オクテット則をオーバーしないように
- 注3 原子を無くしたり、追加したりしたらダメ (化学種が変わる)
- 注4 原子の繋がりパターンを変えたらダメ (化学種が変わる)



電子式で書くと...



途中で止めてしまうと...



オクテット則をオーバー
(最外殻に10個の電子)
→存在し得ない状態

質問/コメント集 ～その他～

- ・ 反応が多すぎてつらいです。
- ・ 自習ちゃんとします！
- ・ もう2019年の半分が終わるなんて信じられません。
- ・ もし毎回配られる自習問題を全て完全に理解できれば、100点とれますか？
- ・ スライド46の画像が見られる状態のものをネットにあげて頂きたいです。
- ・ 一番最後のスライドにある変なやつなんですか？
- ・ 最後2枚のスライドがないの、辛いです...

他にも似たコメントいくつか

**配布バージョンは捨てちゃったので確認できませんでしたが、何か印刷ミスか何かだった？すみません。
WEB版は正常なので、そちらで確認して下さい。**

- ・ 昨晚家にGが出ました。まだ退治できてません。家に帰りたくありません...

求核剤リスト

通常求核性とルイス塩基性は密接に関連している
(強さの順に同じ傾向がある)。

求核種	名称	相対的求核性
	きわめて優れた求核試薬	
NC ⁻	シアン化物イオン	126,000
HS ⁻	チオラートイオン	126,000
I ⁻	ヨウ化物イオン	80,000
	優れた求核試薬	
HO ⁻	水酸化物イオン	16,000
Br ⁻	臭化物イオン	10,000
N ₃ ⁻	アジドイオン	8,000
NH ₃	アンモニア	8,000
NO ₂ ⁻	亜硝酸イオン	5,000
	劣った求核試薬	
Cl ⁻	塩化物イオン	1,000
CH ₃ COO ⁻	酢酸イオン	630
F ⁻	フッ化物イオン	80
CH ₃ OH	メタノール	1
H ₂ O	水	1

特に重要な求核剤リスト

HO⁻
H₂O
R-O⁻
R-OH
NH₃
R-NH₂
R⁻ (等価体含む)
H⁻ (等価体含む)

脱離基リスト

強い酸に由来する脱離基は優れた脱離基である。

脱離基	名称	共役酸	pK _a	特に重要な脱離反応基質
優れた脱離基				
★ I ⁻	ヨウ化物イオン	HI	-10	ハロゲン化アルキル (R-X)
★ Br ⁻	臭化物イオン	HBr	-9	
★ Cl ⁻	塩化物イオン	HCl	-8	
OSO ₂ R ⁻	スルホン酸イオン	HOSO ₂ R	-3	プロトン化したアルコール (R-OH ₂ ⁺)
★ OH ₂ ⁺	水	H ₃ O ⁺	-1.7	
劣った脱離基				
F ⁻	フッ化物イオン	HF	+3.2	プロトン化したエーテル (R-OH ⁺ -R)
SH ⁻	チオラートイオン	H ₂ S	+7.0	
CN ⁻	シアン化物イオン	HCN	+9.4	エーテル (エポキシド) (R-O-R)
OH ⁻	水酸化物イオン	H ₂ O	+15.7	
OCH ₂ CH ₃ ⁻	エトキシドイオン	HOCH ₂ CH ₃	+15.9	
★ OR ⁻	アルコキシドイオン	HOR	+16~+18	

勉強した反応リスト 1/6

- ハロゲン化アルキル→エーテル

R-O⁻ (S_N2反応：第5回)

R-OH (S_N1反応：第5回)

- ハロゲン化アルキル→アルコール

HO⁻ (S_N2反応：第5回)

H₂O (S_N1反応：第5回)

- ハロゲン化アルキル→アミン

NH₂ or R-NH₂ (S_N2反応：第5回)

- ハロゲン化アルキル→アルケン

強塩基 (R-O⁻ など) (E2反応 or E1反応：第6回)

勉強した反応リスト 2/6

- **アルケン→ハロゲン化アルキル**

HX (付加反応：第7回)

- **アルケン→アルコール**

酸存在下でH₂O (付加 (水和) 反応：第7回)

(1) BH₃ or RBH₂ or R₂BH, (2) H₂O₂/HO⁻ (ヒドロホウ素化：第7回)

(1) Hg(OAc)₂ / H₂O (2) NaBH₄ (オキシ水銀化：第8回)

- **アルケン→1,2-ジハロゲン化アルキル (隣同士にハロゲン置換アルキル)**

X₂ (付加反応：第8回)

- **アルケン→隣同士にハロゲン/アルコール置換アルキル**

X₂ / H₂O (付加反応：第8回)

- **アルケン→隣同士にハロゲン/エーテル置換アルキル**

X₂ / ROH (付加反応：第8回)

勉強した反応リスト 3/6

- **アルケン→エポキシド**
過酸 (エポキシ化：第8回)
- **アルケン→ケトン/アルデヒド**
(1) O_3 , (2) 還元剤 (オゾン分解：第8回)
- **エポキシド→1,2-ジオール**
酸存在下で H_2O (第8回)
塩基存在下で H_2O (第8回)
- **アルケン→ケトン/カルボン酸**
(1) O_3 , (2) 酸化剤 (オゾン分解：第8回)
- **エポキシド→様々な置換アルコール**
酸存在下で求核剤 (第8回)
塩基存在下で求核剤 (第8回)
- **アルケン→アルカン**
 $H_2/Pd/C$ (第8回)
- **アルケン→1,2-ジオール**
(1) 過酸, (2) 酸存在下 or 塩基存在下で H_2O (エポキシド経由：第8回)
(1) $KMnO_4$, (2) HO^- (第8回)
(1) OsO_4 , (2) Na_2SO_3 (第8回)
- **アルキン→アルデヒド/ケトン**
酸存在下で H_2O (水和&ケト-エノール互変異性：第8回)

勉強した反応リスト 4/6

- **ベンゼン→ブロモベンゼン**
Br₂/FeBr₃ (芳香族求電子置換反応：第9回)
- **ベンゼン→クロロベンゼン**
Cl₂/FeCl₃ (芳香族求電子置換反応：第9回)
- **ベンゼン→ニトロベンゼン**
HNO₃/H₂SO₄ (芳香族求電子置換反応：第9回)
- **ベンゼン→ベンゼンスルホン酸**
SO₃/H₂SO₄ (芳香族求電子置換反応：第9回)
- **ベンゼンスルホン酸→ベンゼン**
H₂O/Δ (芳香族求電子置換反応：第9回)

勉強した反応リスト 5/6

- **ベンゼン→アシルベンゼン**

$\text{AlCl}_3/\text{R-COCl}$ (Friedel-Craftsアシル化反応：第9回)

- **ケトン→アルカン**

$\text{Zn}/\text{Hg}/\text{HCl}$ (第9回)

$\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$ (第9回)

- **ベンゼン→アルキルベンゼン**

$\text{AlCl}_3/\text{R-Cl}$ or $\text{AlBr}_3/\text{R-Br}$ (Friedel-Craftsアルキル化反応：第9回)

(1) $\text{AlCl}_3/\text{R-COCl}$, (2) $\text{Zn}/\text{Hg}/\text{HCl}$ (アシル化&還元：第9回)

(1) $\text{AlCl}_3/\text{R-COCl}$, (2) $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$ (アシル化&還元：第9回)

- **アルキルベンゼン→安息香酸**

(1) KMnO_4 , (2) H_3O^+ (第9回)

- **ニトロベンゼン→アニリン**

$\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$ (第10回)

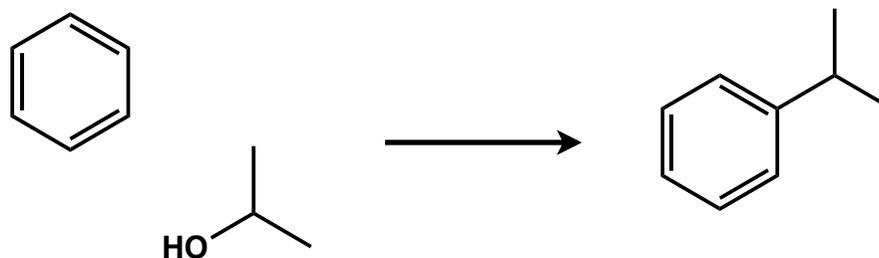
(1) Sn/HCl , (2) OH^- (第10回)

- **アニリン→各種置換ベンゼン**

(1) NaNO_2/HCl , (2) 様々な試薬 (Sandmeyer反応：第10回)

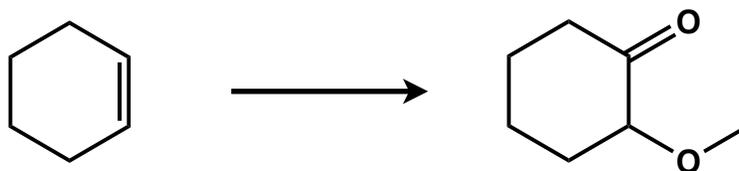
演習問題

Isopropanolとbenzeneからisopropylbenzeneを合成する多段階反応の方法を考えよ。但し、必要な無機試薬を用いて良い。反応機構は示さなくて良いが、各段階の反応における試薬と生成物を順次示せ。



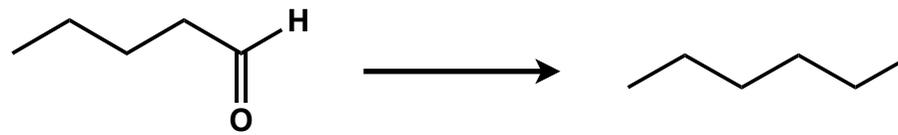
演習問題

Cyclohexeneとから2-methoxycyclohexan-1-oneを合成する多段階反応の方法を考えよ。但し、炭素2個以下の有機化合物と必要な無機試薬を用いて良い。反応機構は示さなくて良いが、各段階の反応における試薬と生成物を順次示せ。



演習問題

Pentanalからhexaneを合成する多段階反応の方法を考えよ。但し、炭素1個以下の有機化合物と必要な無機試薬を用いて良い。反応機構は示さなくて良いが、各段階の反応における試薬と生成物を順次示せ。



演習問題

3-Methyl-1-hexeneから2-methyl-2-pentanolを合成する多段階反応の方法を考えよ。但し、炭素4個以下の有機化合物と必要な無機試薬を用いて良い。反応機構は示さなくて良いが、各段階の反応における試薬と生成物を順次示せ。

