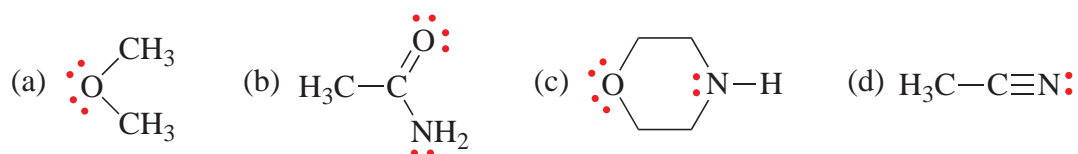


『有機反応機構』ワークブック
 巻矢印で有機反応を学ぶ！

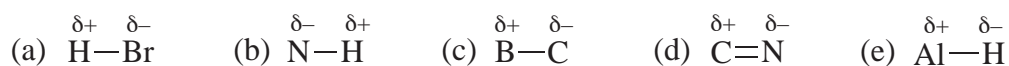
問題解答

1 有機分子と有機反応

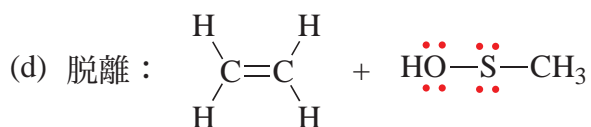
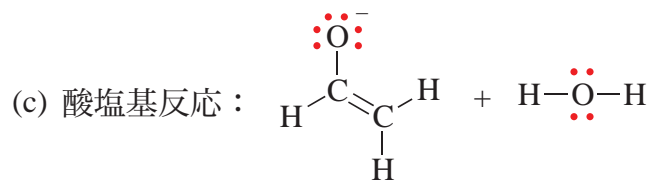
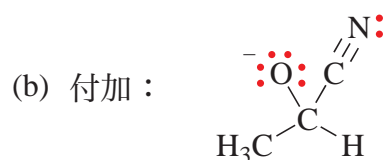
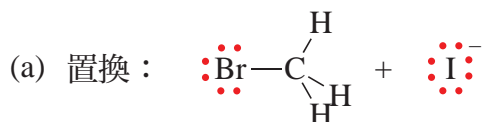
問題 1.1



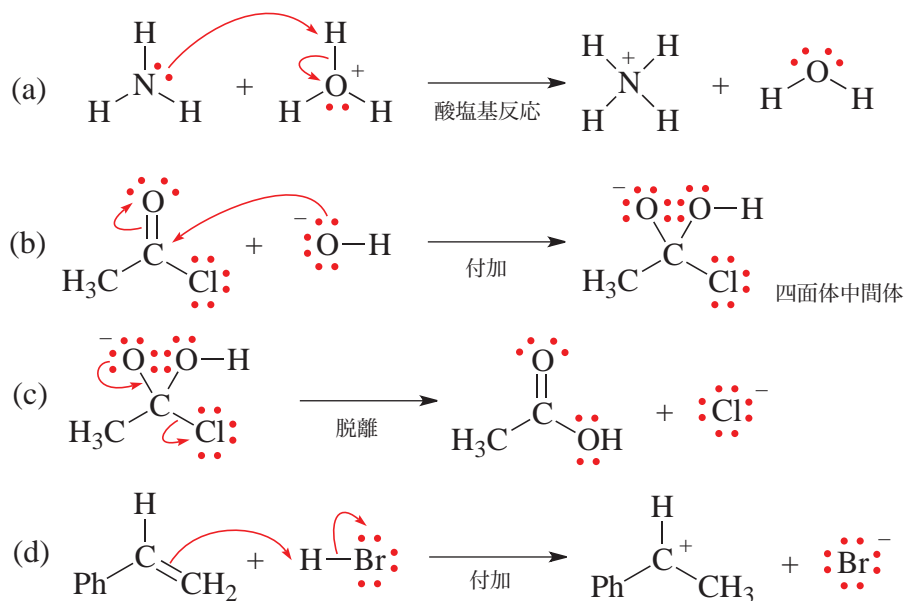
問題 1.2



問題 1.3

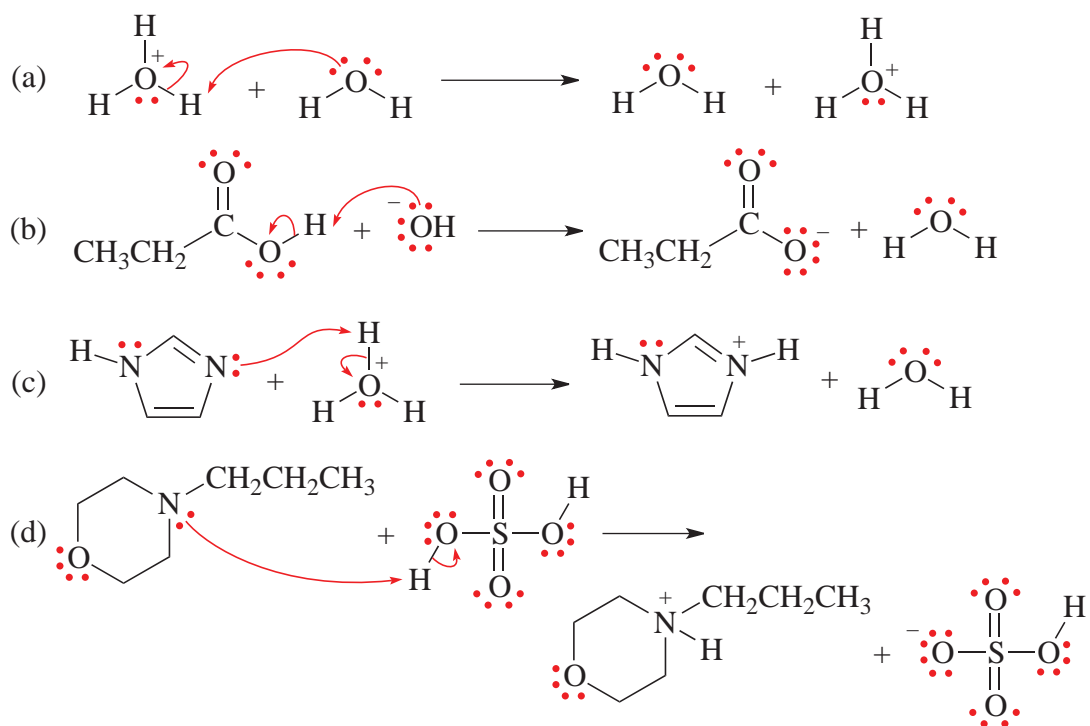


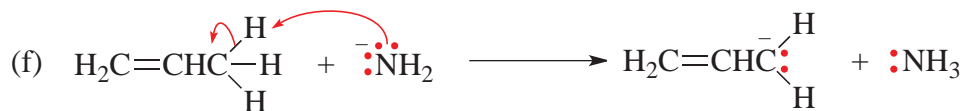
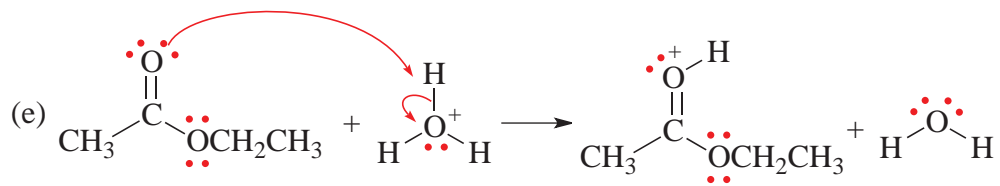
問題 1.4



2 酸塩基反応

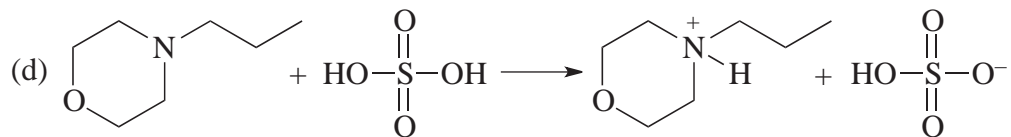
問題 2.1



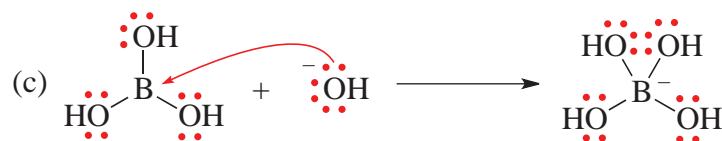
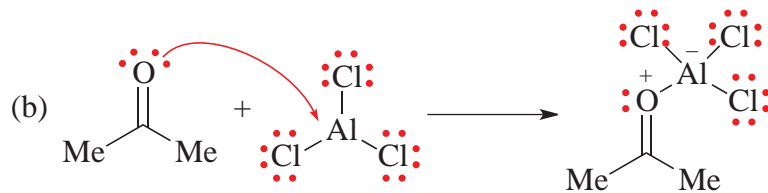
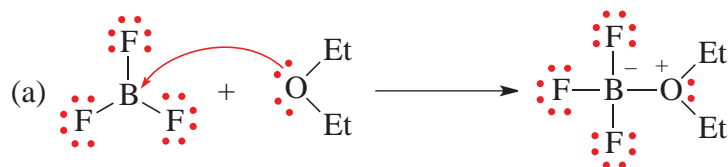


(e) では、アルコキシ酸素でなくカルボニル酸素がプロトン化される。これはプロトン化体の共鳴を考えると説明できる。

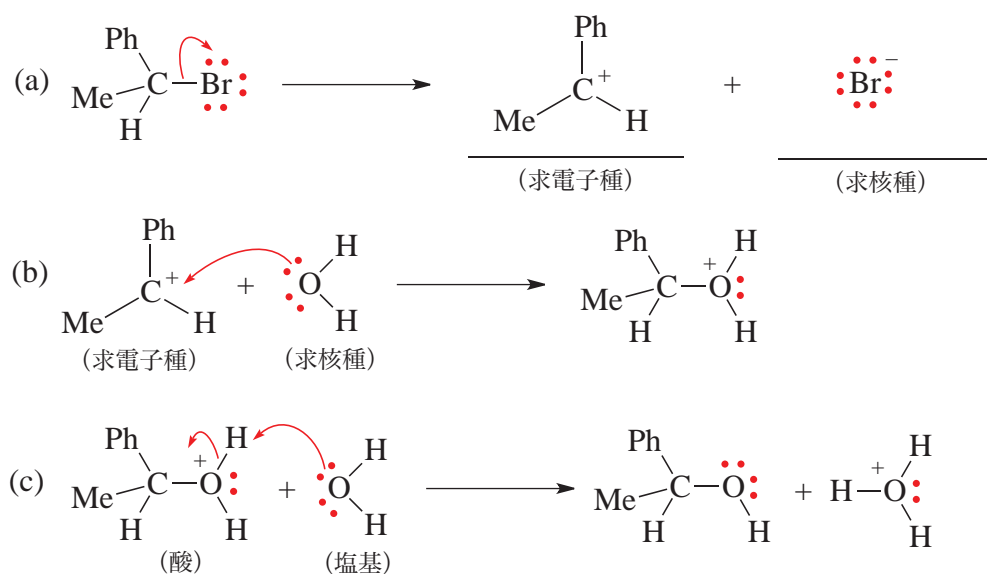
問題 2.2



問題 2.3



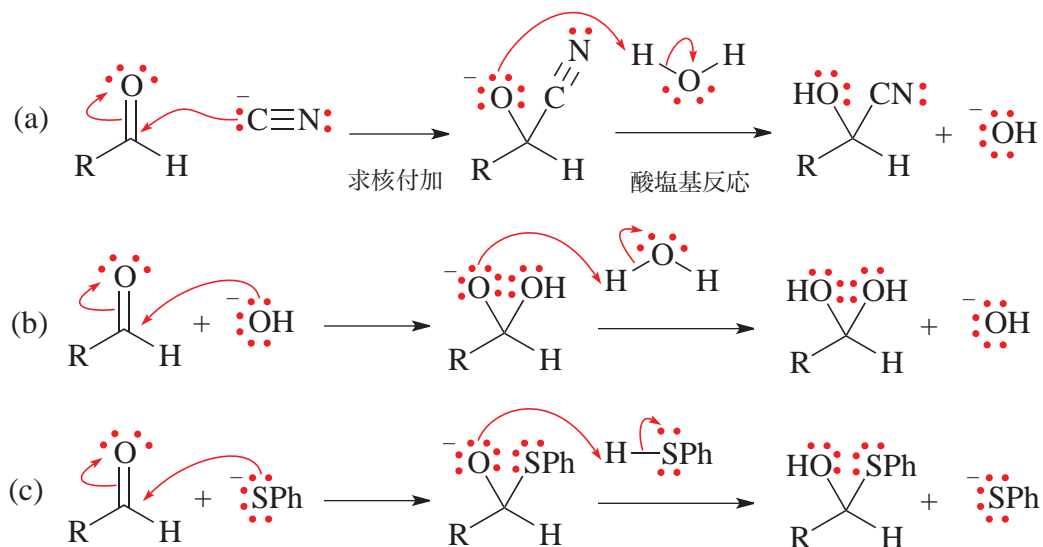
問題 2.4



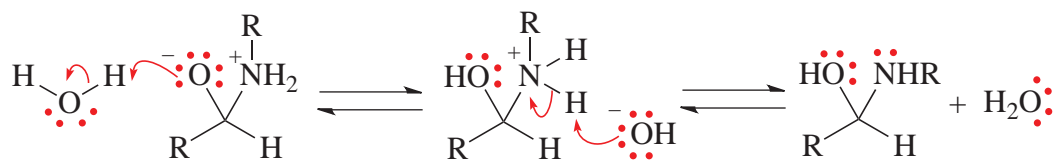
(この反応は全体として後で出てくる S_N1 反応の例である.)

3 カルボニル基における求核付加と求核置換反応

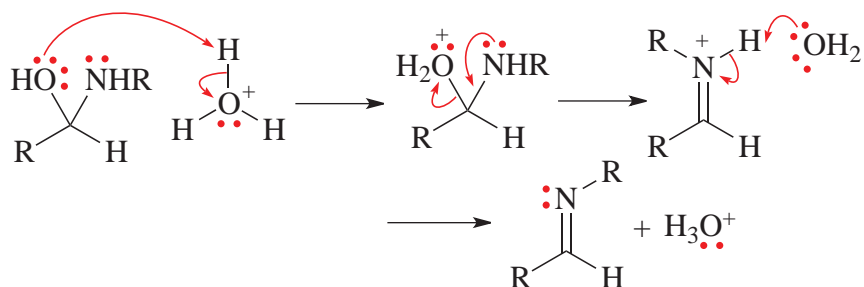
問題 3.1



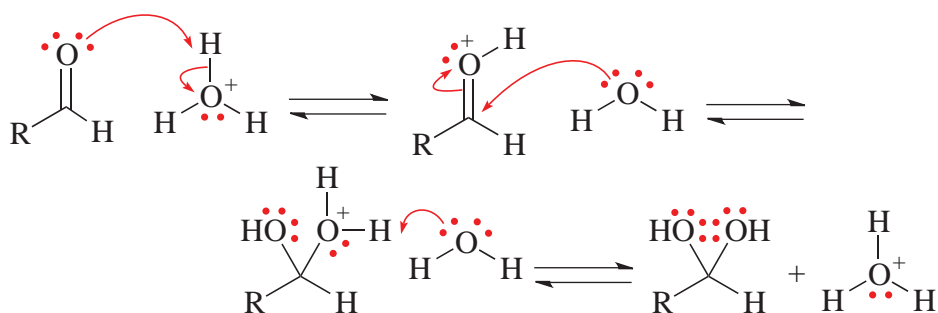
問題 3.2



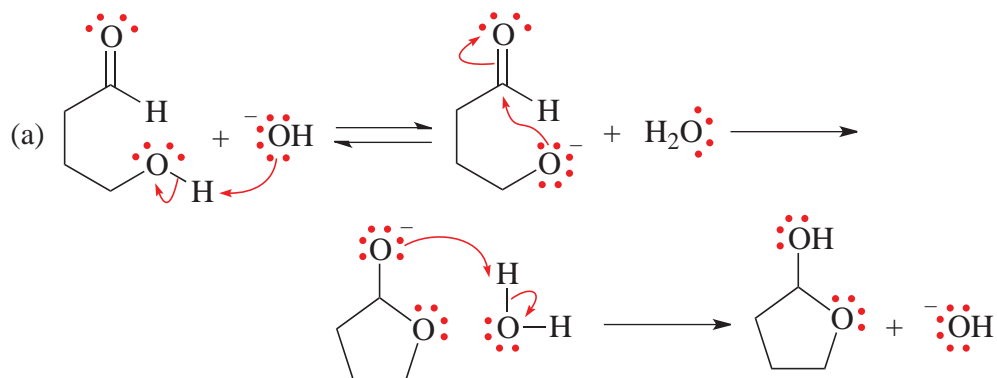
問題 3.3

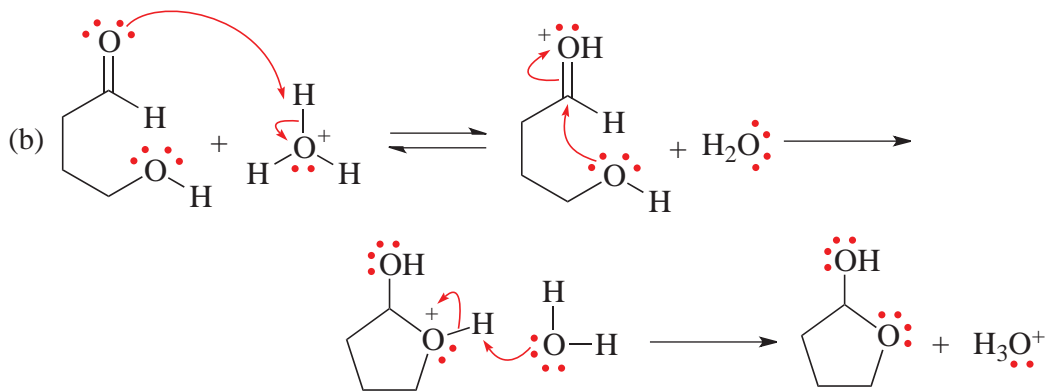


問題 3.4

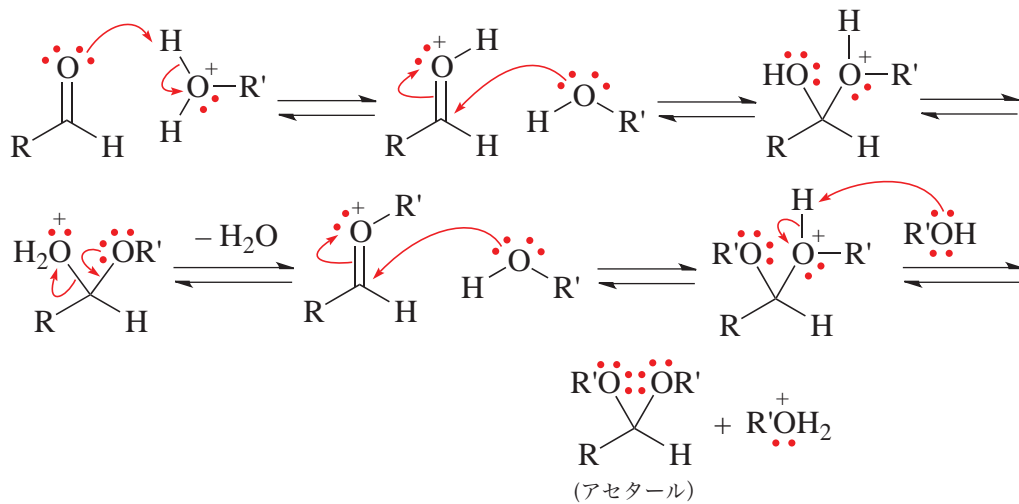


問題 3.5

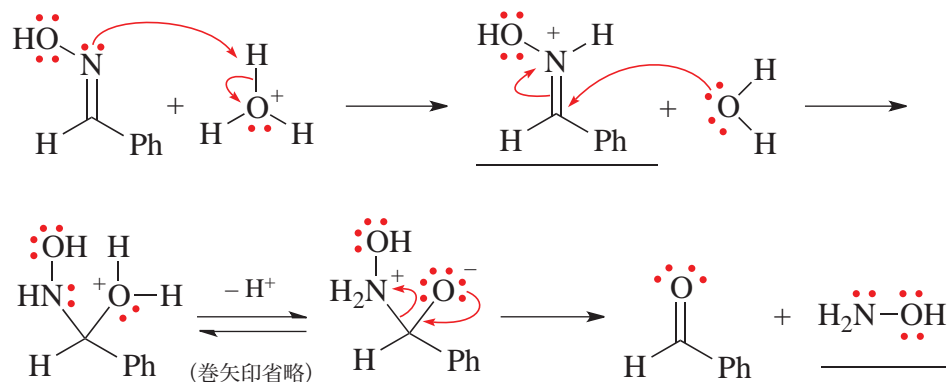




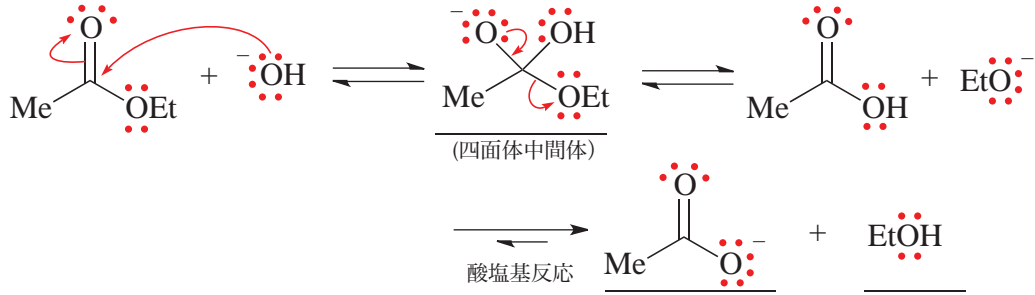
問題 3.6



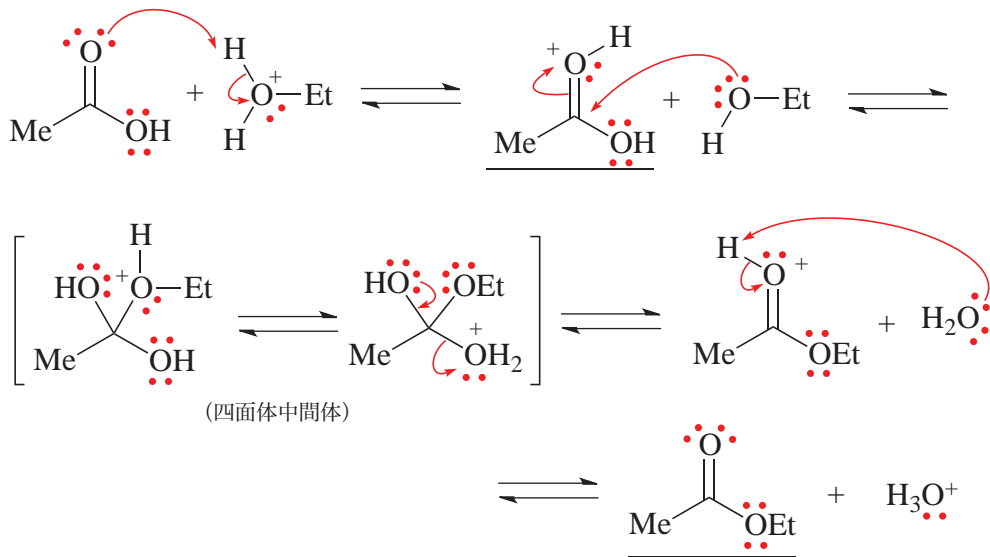
問題 3.7



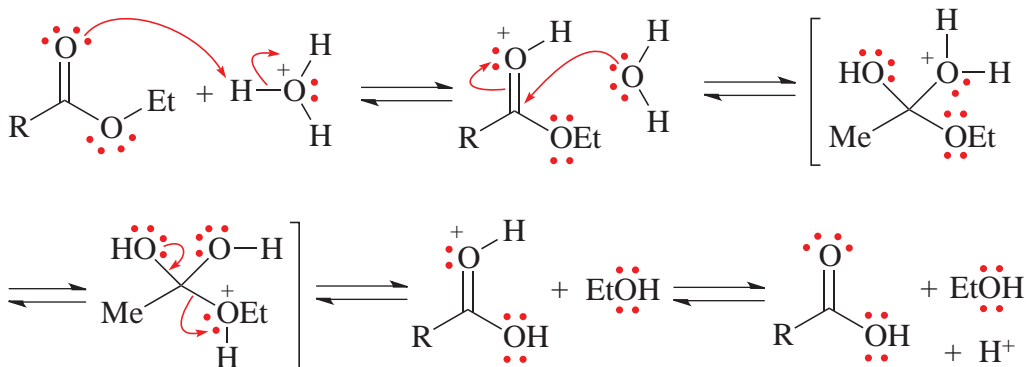
問題 3.8



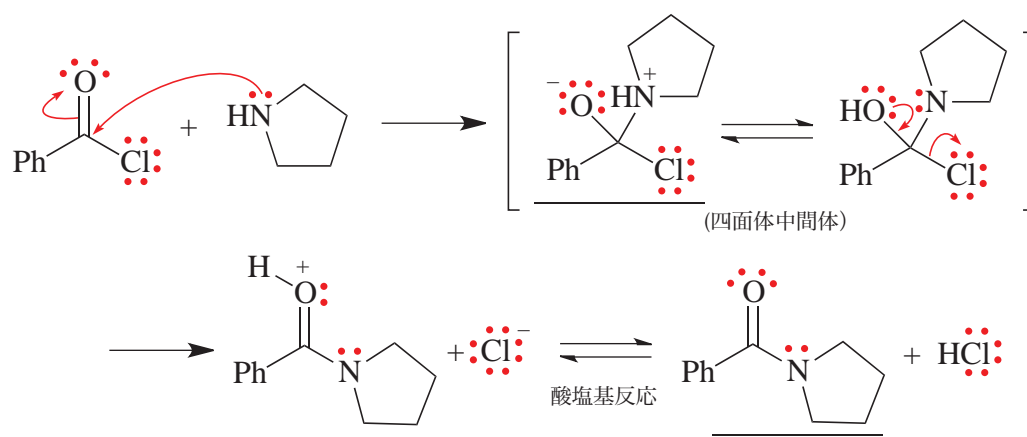
問題 3.9



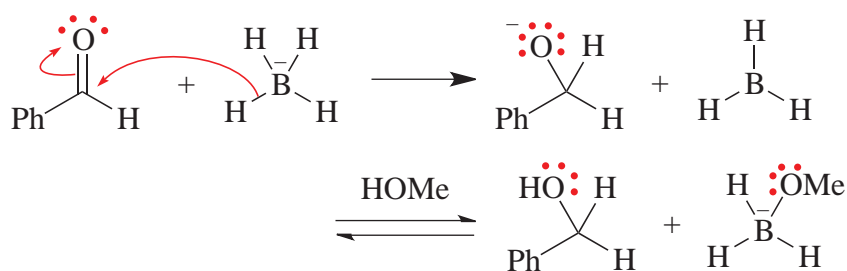
問題 3.10



問題 3.11

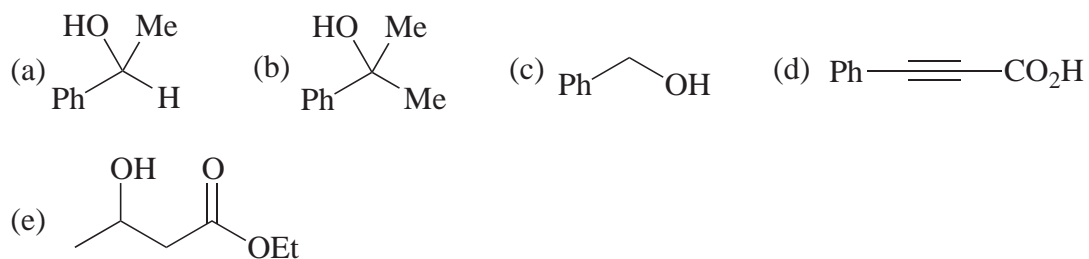


問題 3.12

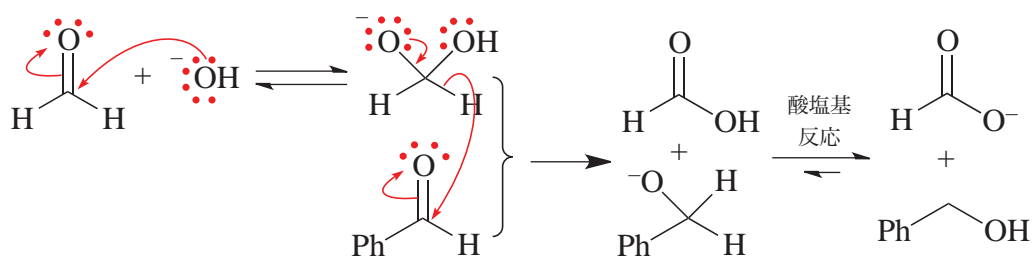


BH_3 の B には非共有電子対がないので、B-H 結合電子対を出して C-H 結合をつくる。

問題 3.13

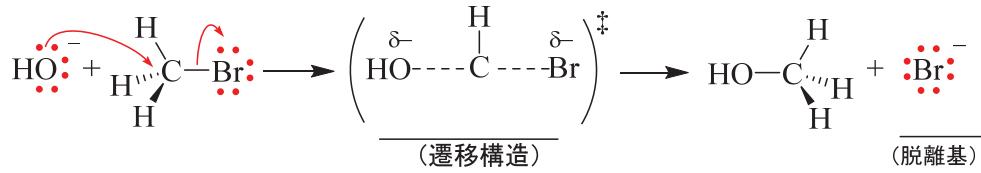


問題 3.14



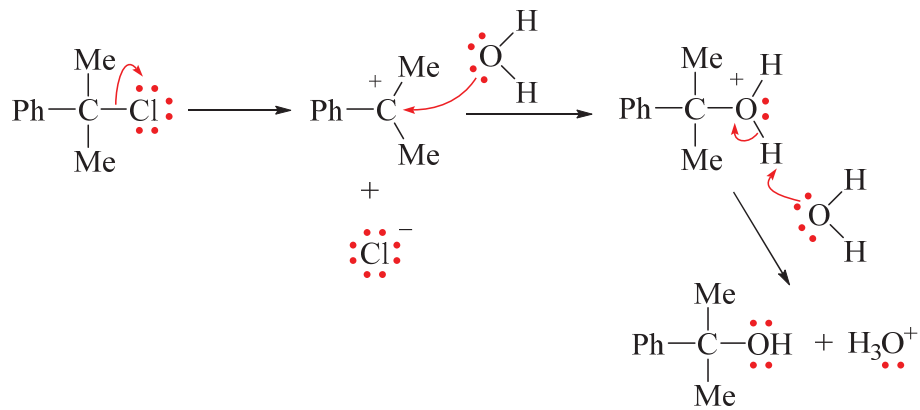
4 ハロアルカンの求核置換と脱離反応

問題 4.1

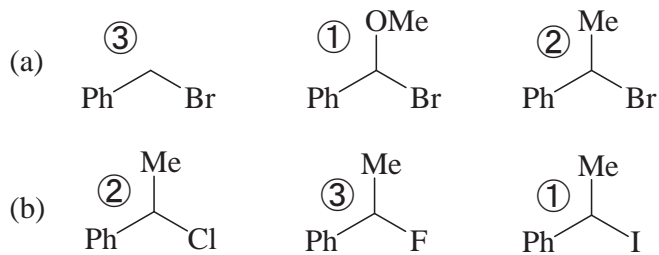


(遷移構造では電子が非局在化しているので電子点を書けない.)

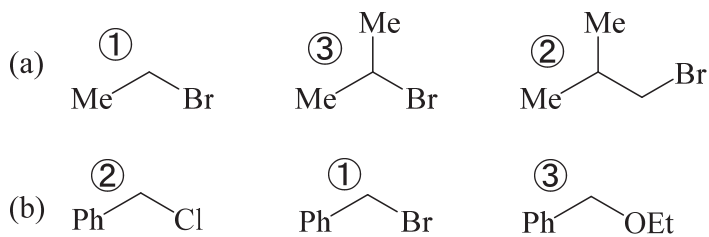
問題 4.2



問題 4.3 より安定なカルボカチオン中間体を生成するものほど、また脱離基の脱離能が大きいものほど反応は速い。

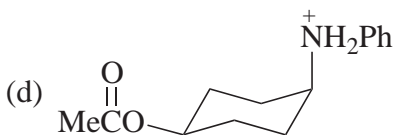
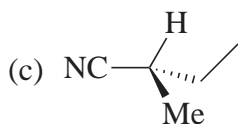
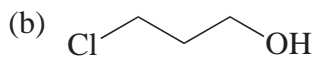
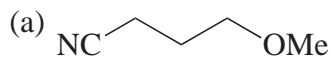


問題 4.4 (b) のように、アルキル基が同じであるときには脱離能の大きい方が速い。

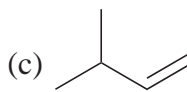
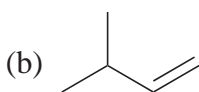
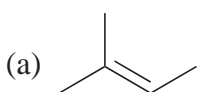


問題 4.5

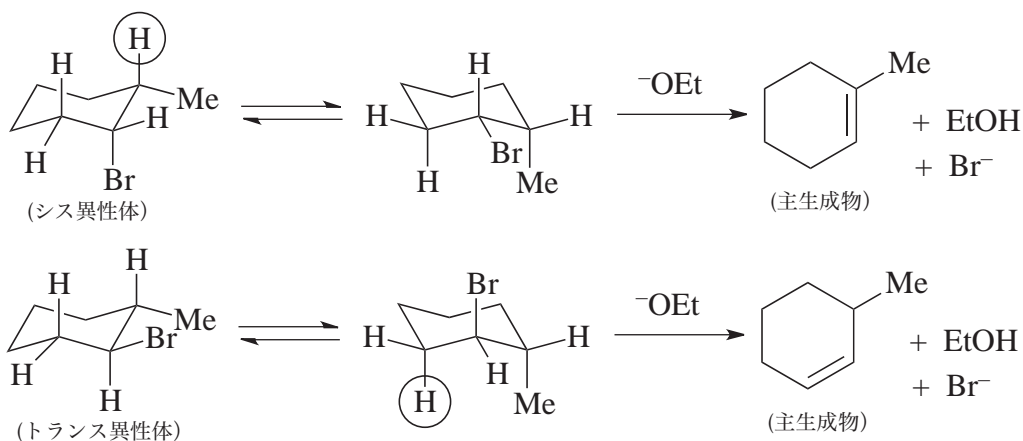
いずれも S_N2 反応である.



問題 4.6

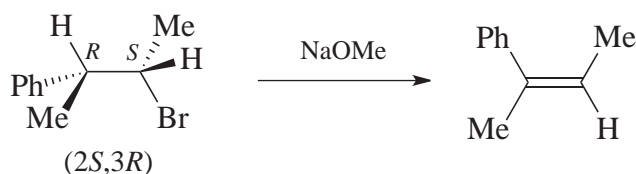
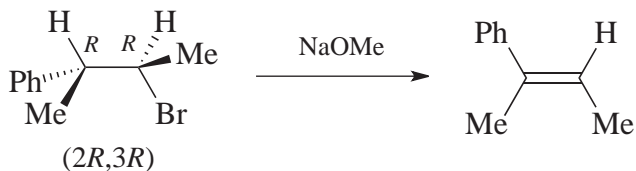


問題 4.7



E2 脱離を起こすために、脱離する H は Br に対してアンチ共平面になる必要がある。いす形構造では隣接のアキシャル結合がアンチ共平面である。

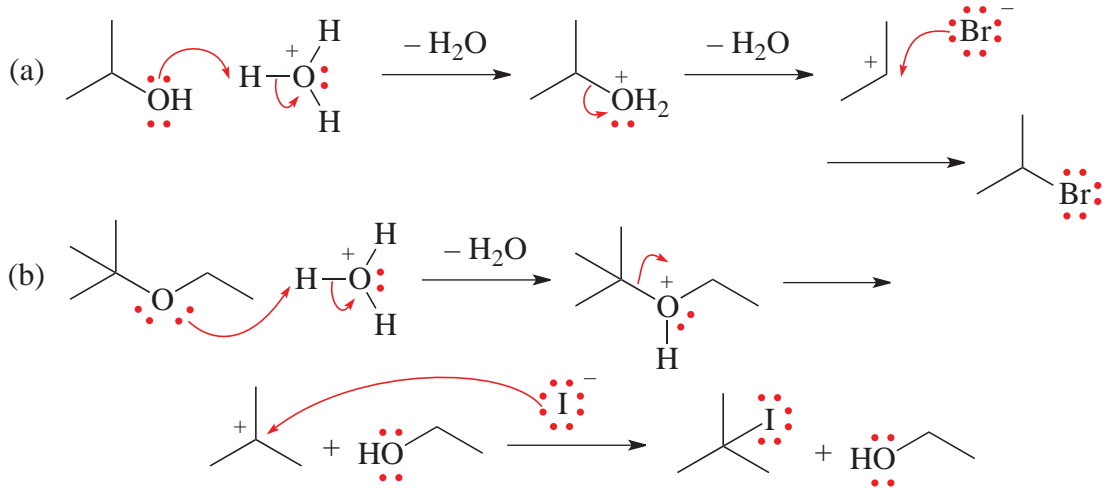
問題 4.8 E2 脱離を起こすために H が Br に対してアンチ共平面になるような立体配座を書く。



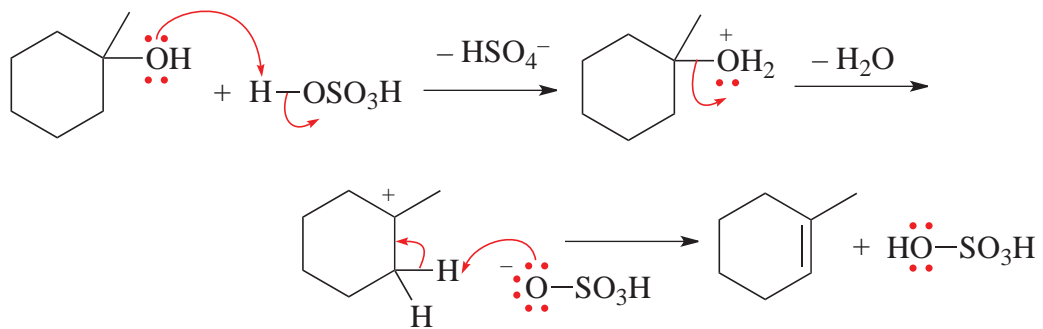
5 アルコール, エーテル, アミン

問題 5.1

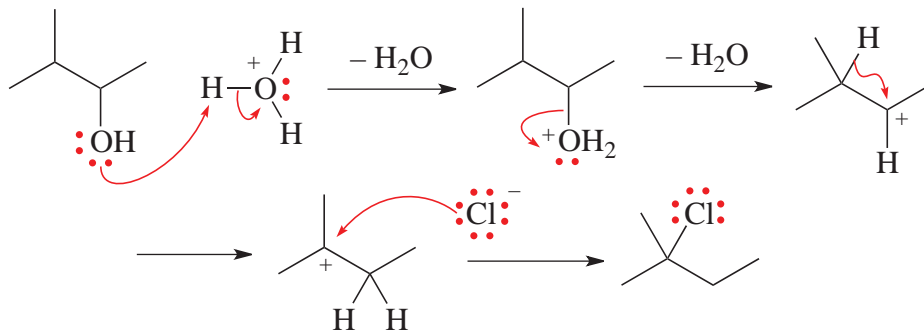
ハロゲン化水素酸（水溶液）では、 H_3O^+ が酸として作用する。



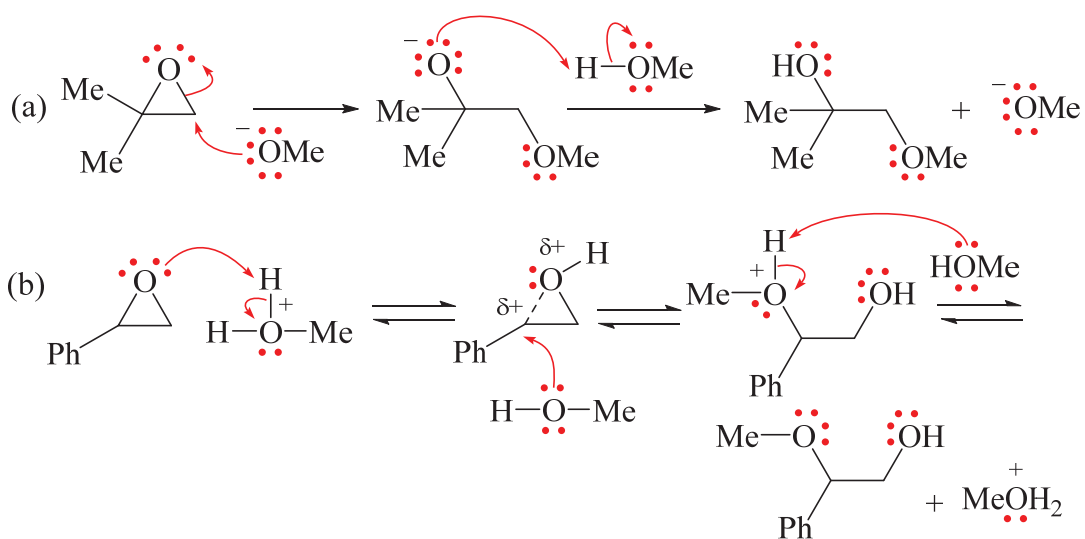
問題 5.2



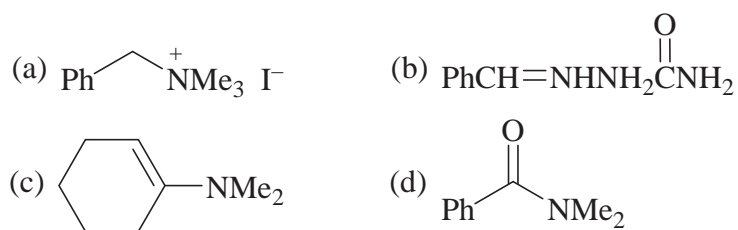
問題 5.3



問題 5.4

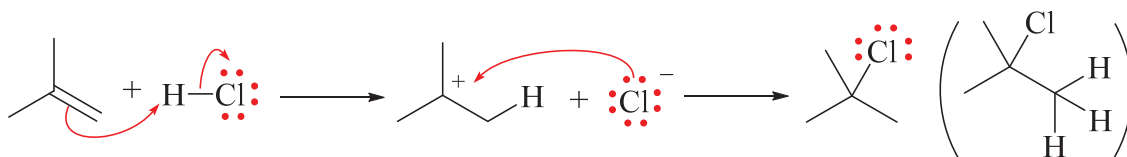


問題 5.5

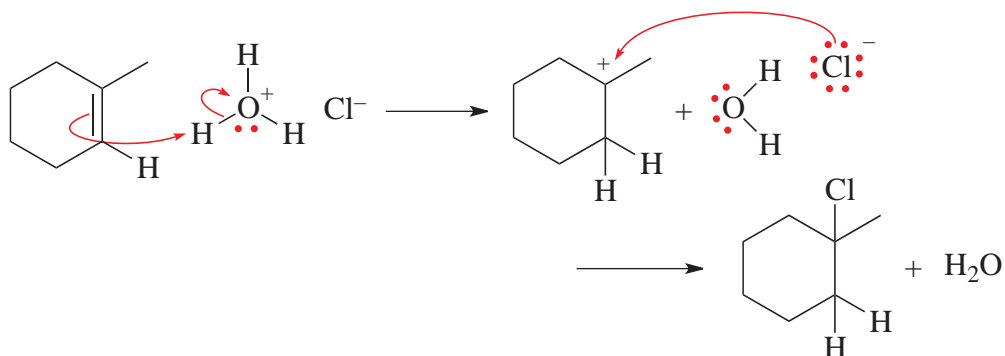


6 アルケンとアルキンへの付加反応

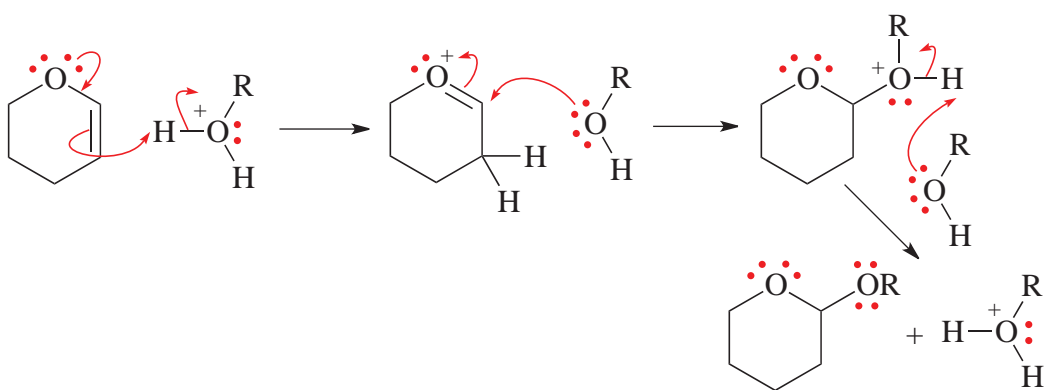
問題 6.1



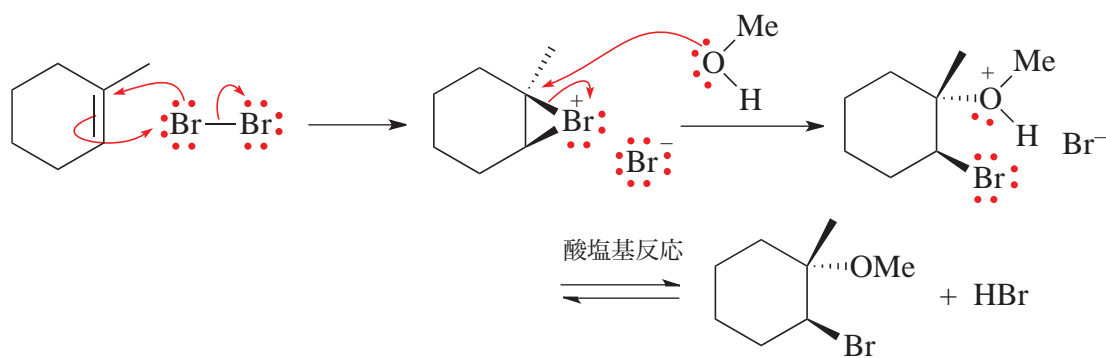
問題 6.2



問題 6.3

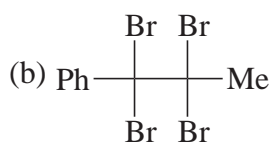
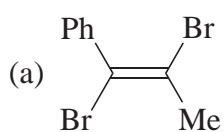


問題 6.4



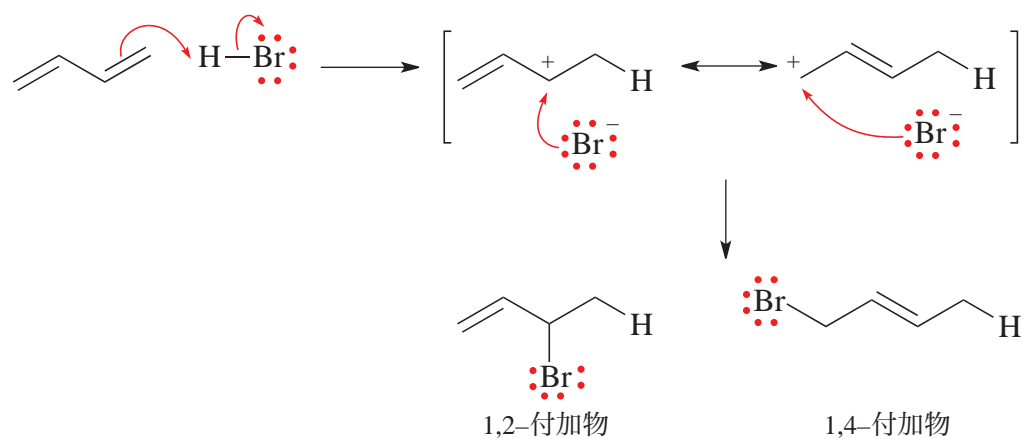
(ブロモニウムイオンの開環反応は S_N2 的に進む.)

問題 6.5



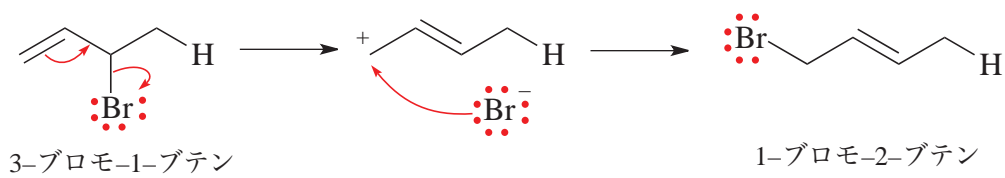
(アルケンにもアンチ付加する.)

問題 6.6

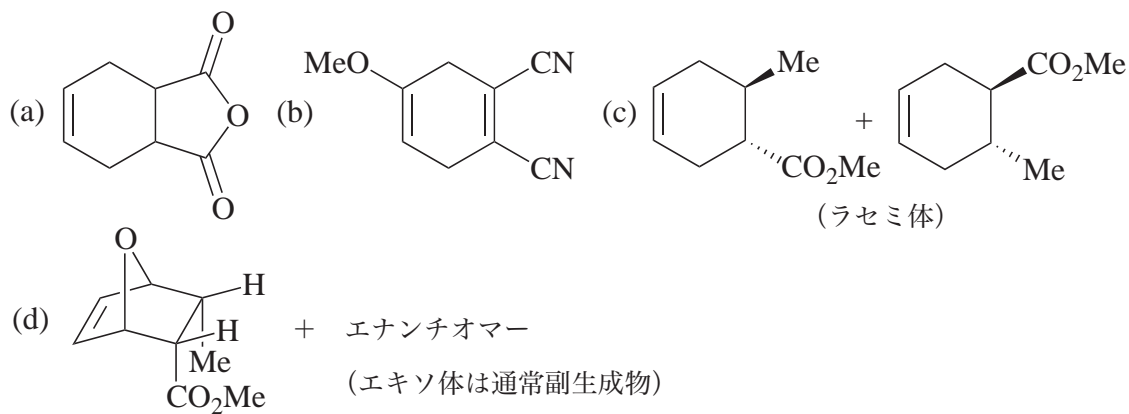


(中間体カチオンは共鳴で表される.)

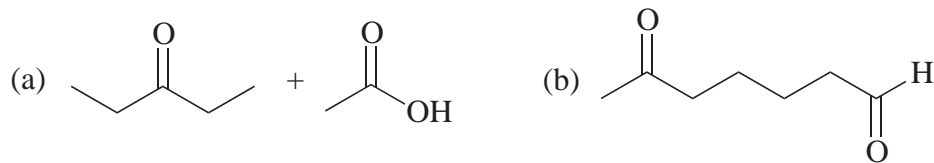
問題 6.7



問題 6.8

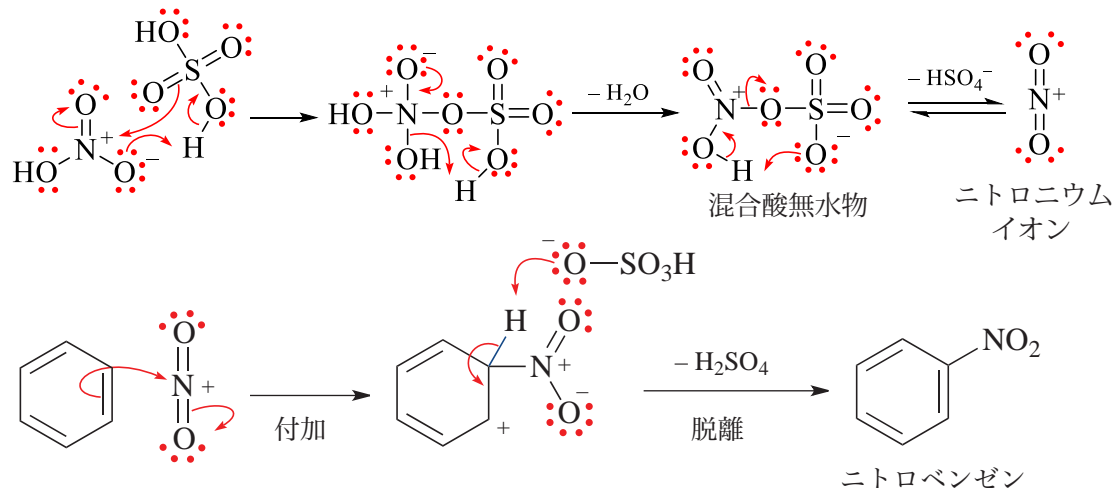


問題 6.9

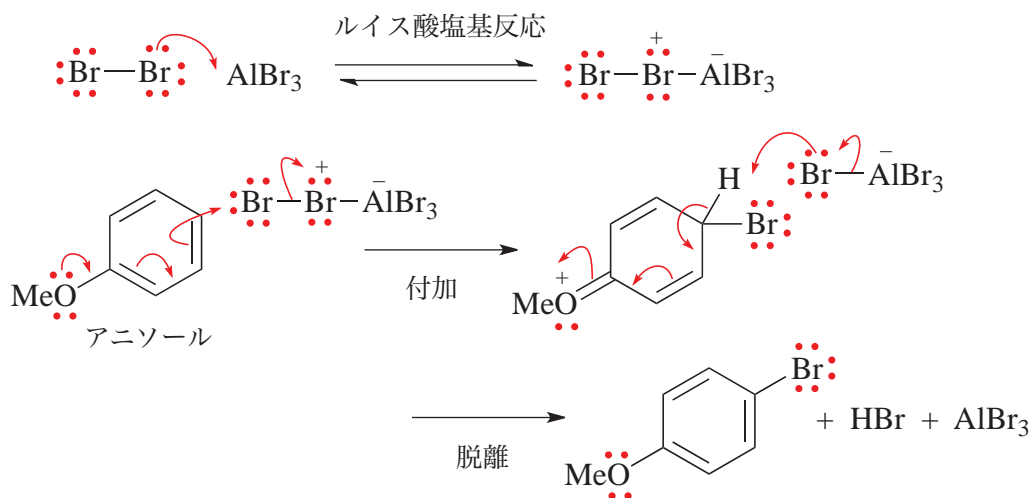


7 芳香族求電子置換反応

問題 7.1

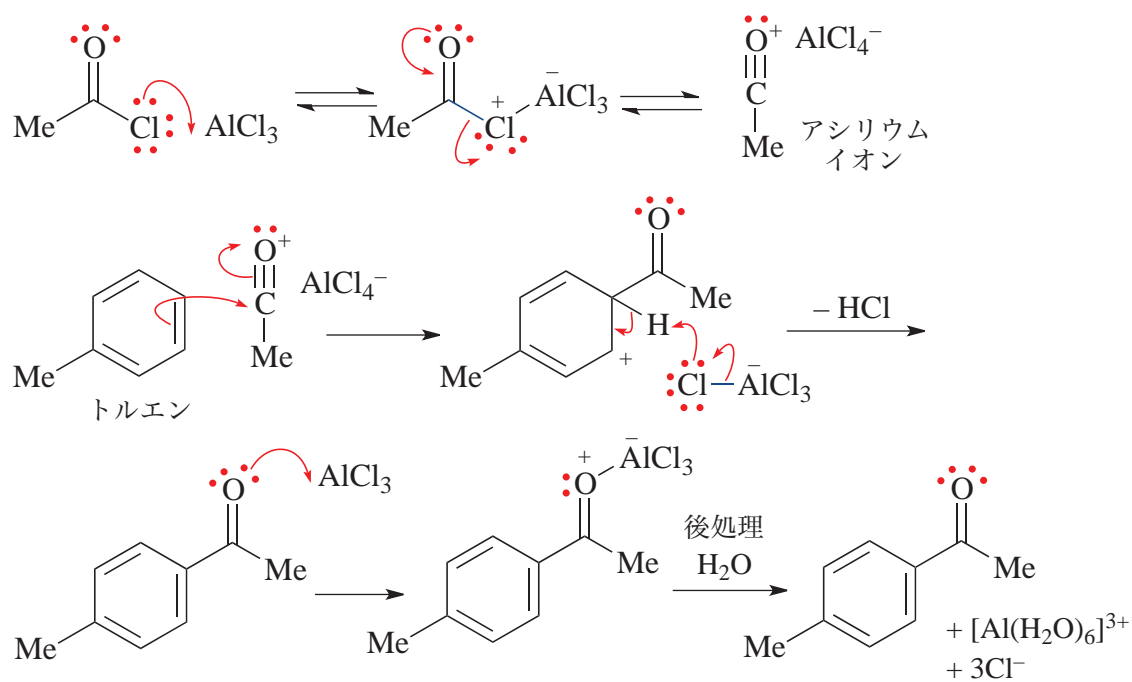


問題 7.2

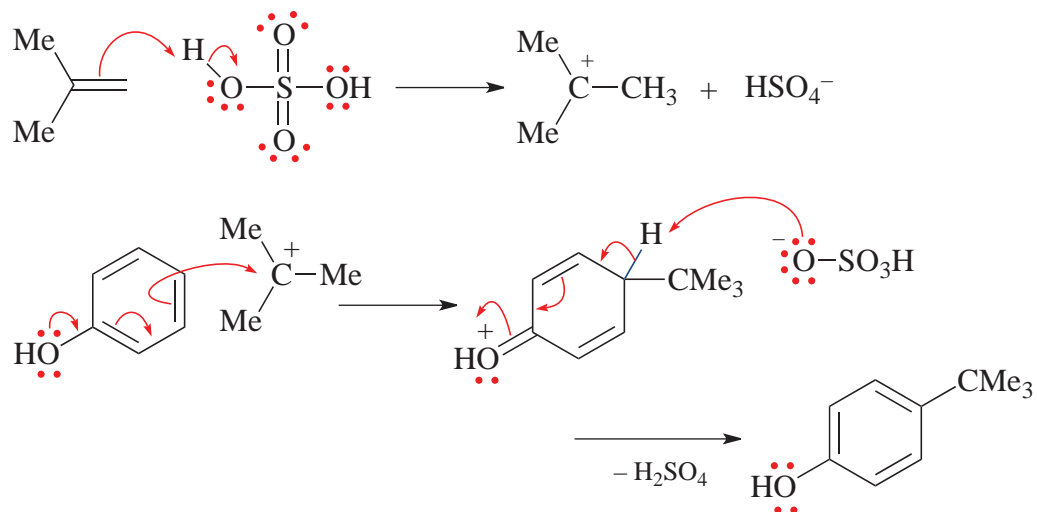


(2段階目の脱プロトンは単純化して $\text{Br}-\text{Al}$ 結合から矢印を出すように書くこともあるが、非共有電子対を使って脱プロトンし、同時に $\text{Br}-\text{Al}$ 結合が切れるように書いたほうが実際の電子対の動きを表している.)

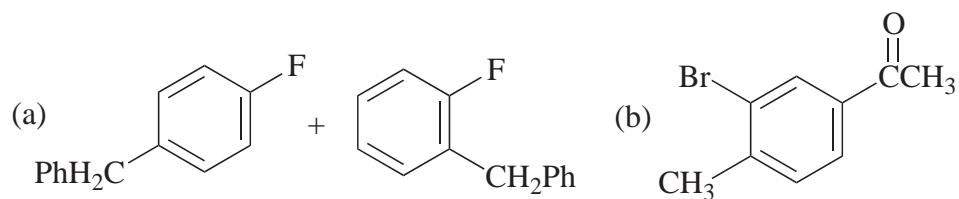
問題 7.3

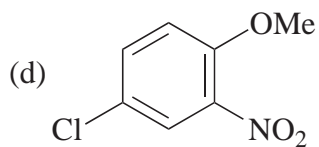
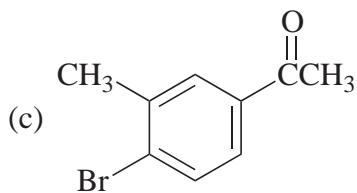


問題 7.4



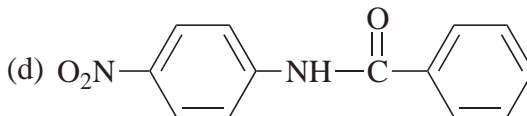
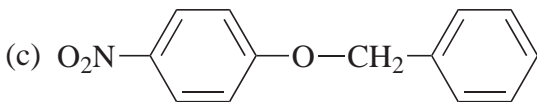
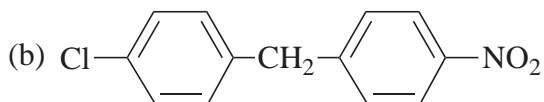
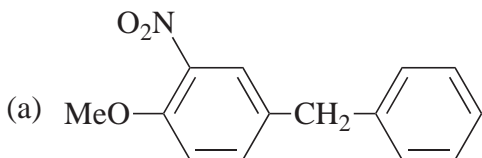
問題 7.5



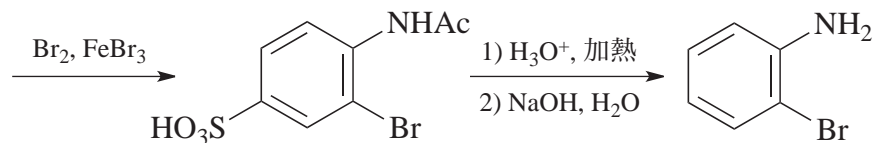
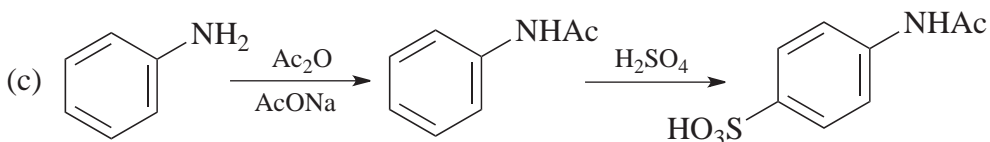
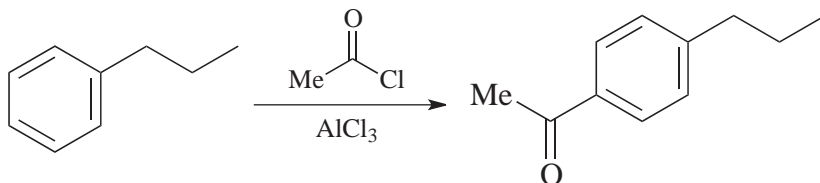
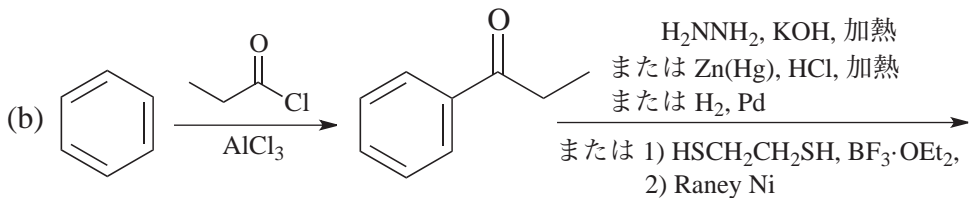
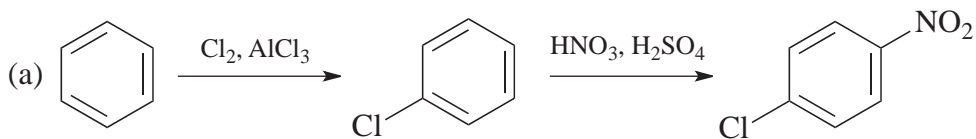


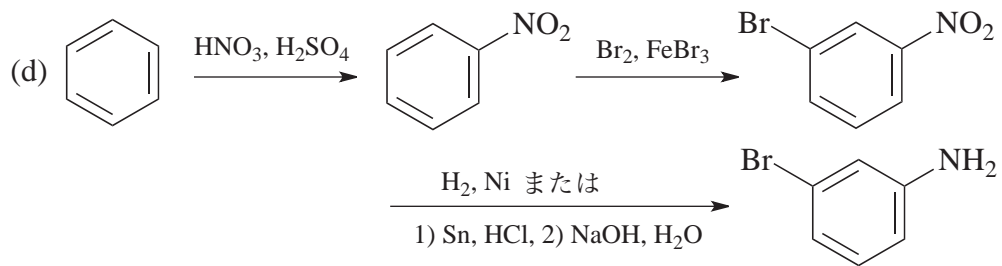
(二置換体の反応は活性化置換基の配向に従う.)

問題 7.6



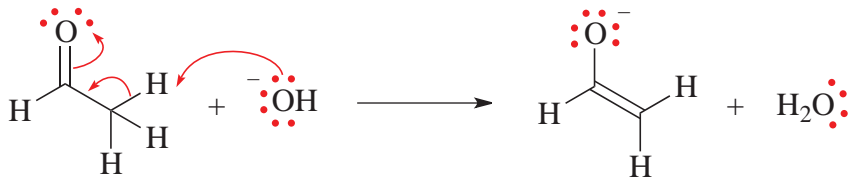
問題 7.7



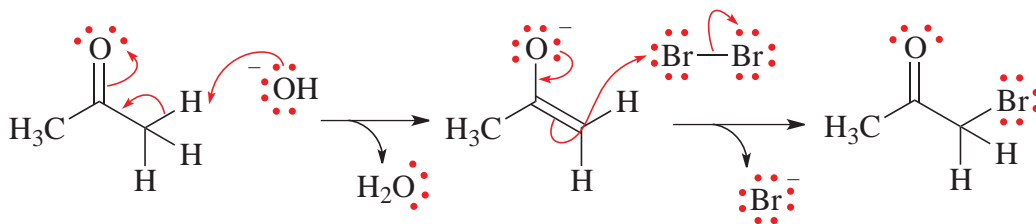


8 エノラートイオンの生成とその反応

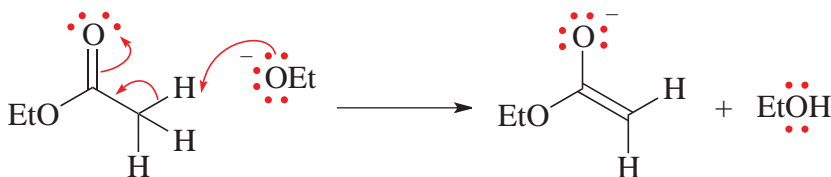
問題 8.1



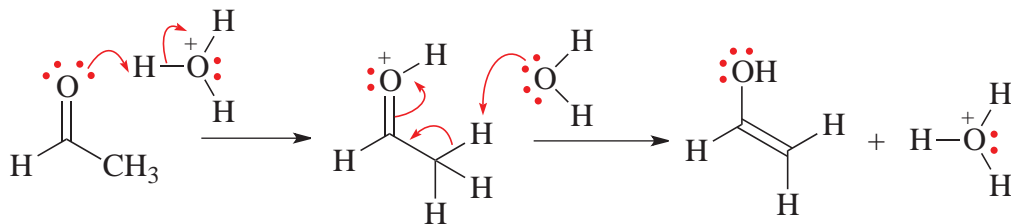
問題 8.2



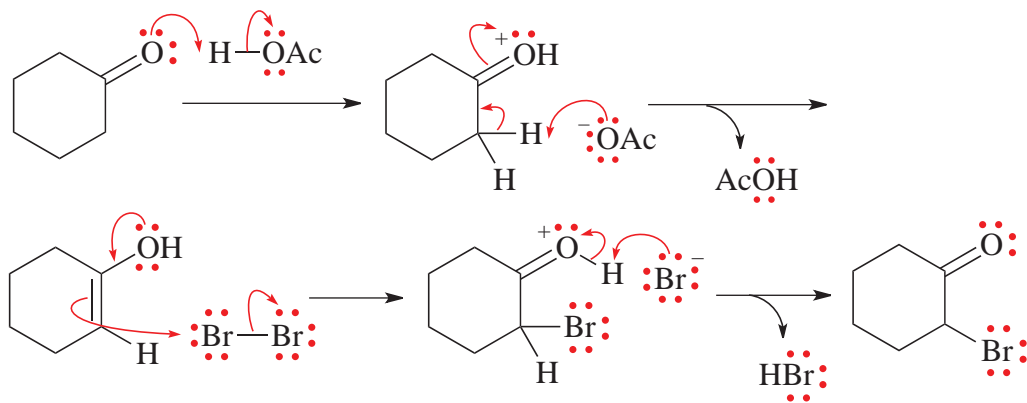
問題 8.3



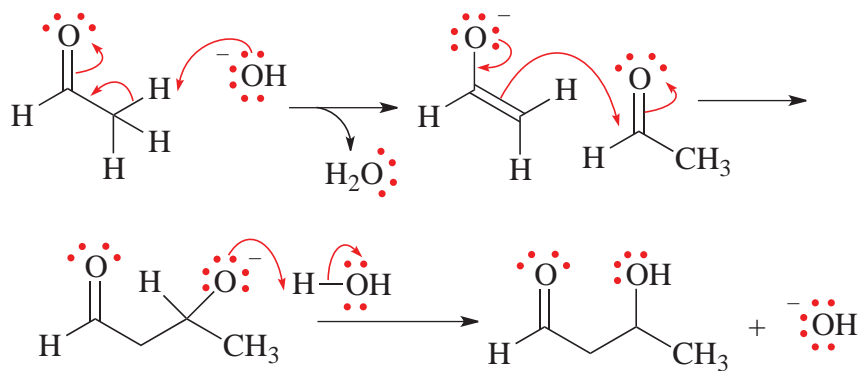
問題 8.4



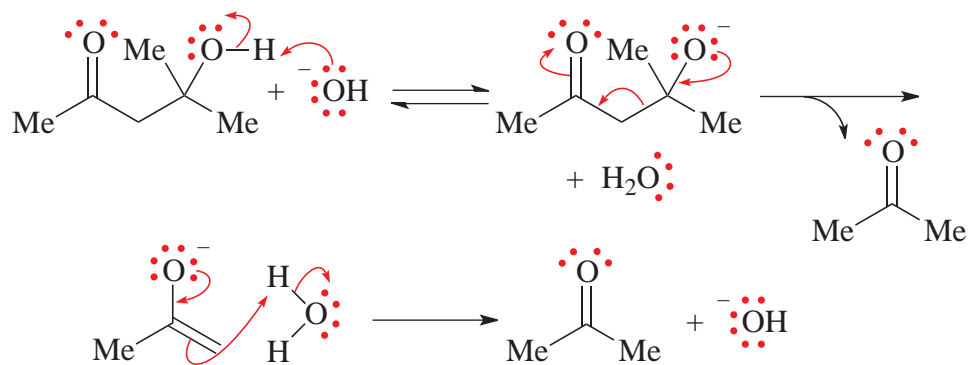
問題 8.5



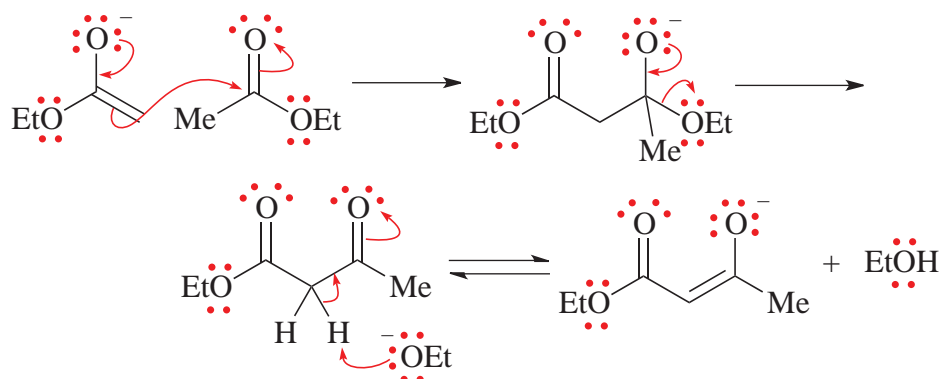
問題 8.6



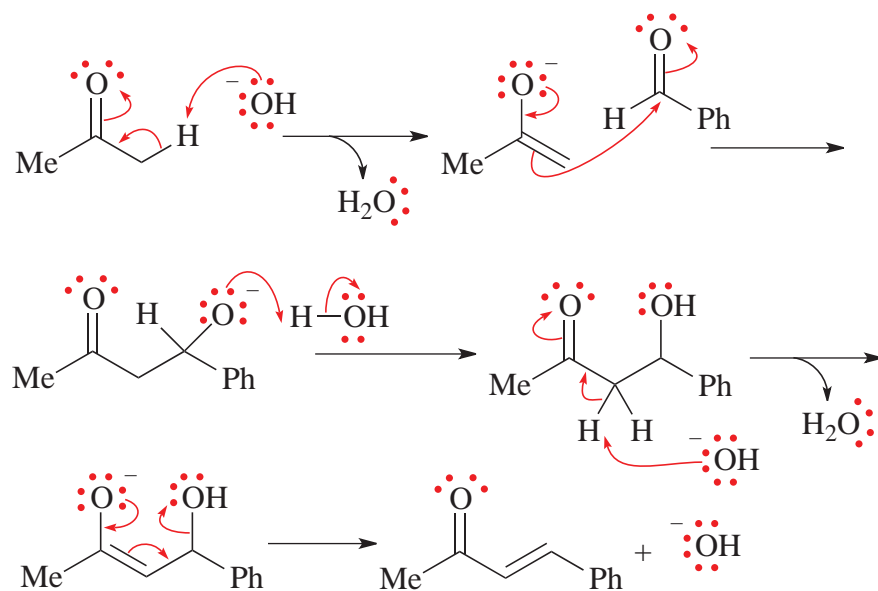
問題 8.7



問題 8.8 水溶液による後処理で最終生成物になる.

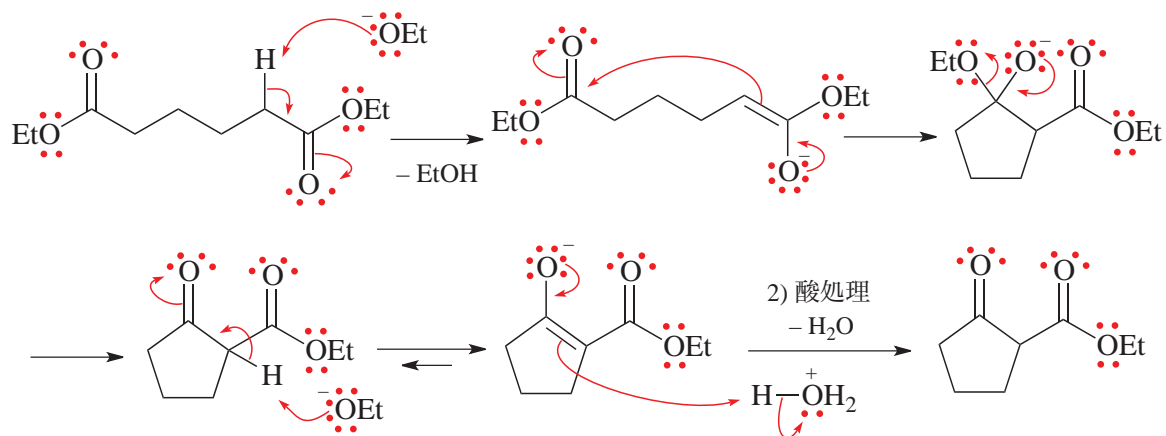


問題 8.9 この反応では、生成物の脱水が容易に起こり、共役安定化される.

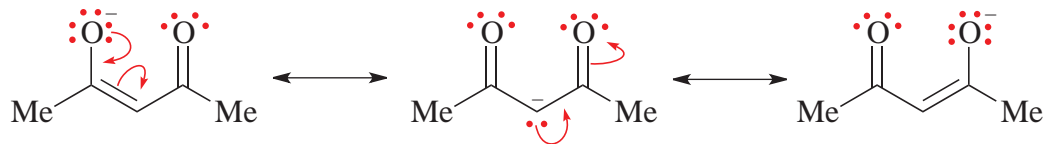


(脱離過程はE1cB機構で起こる.)

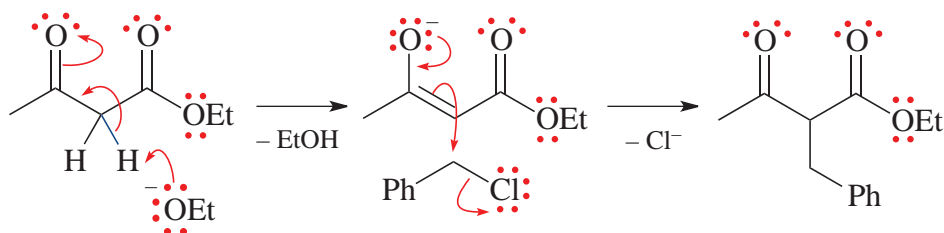
問題 8.10



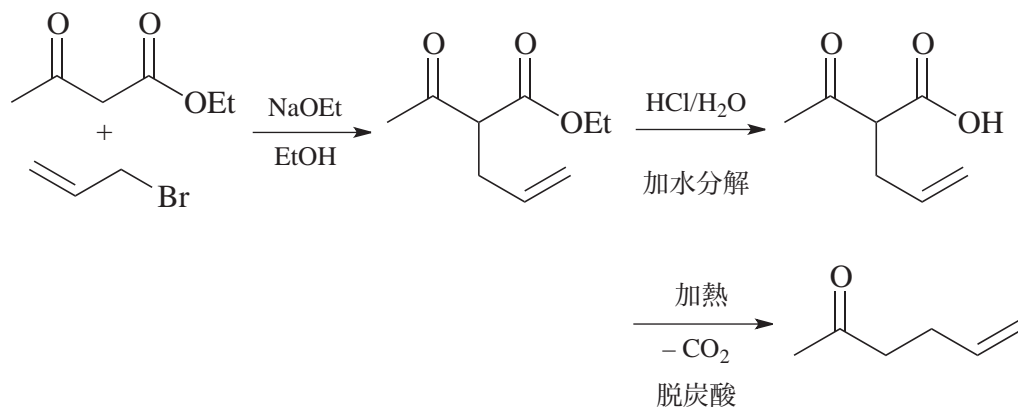
問題 8.11



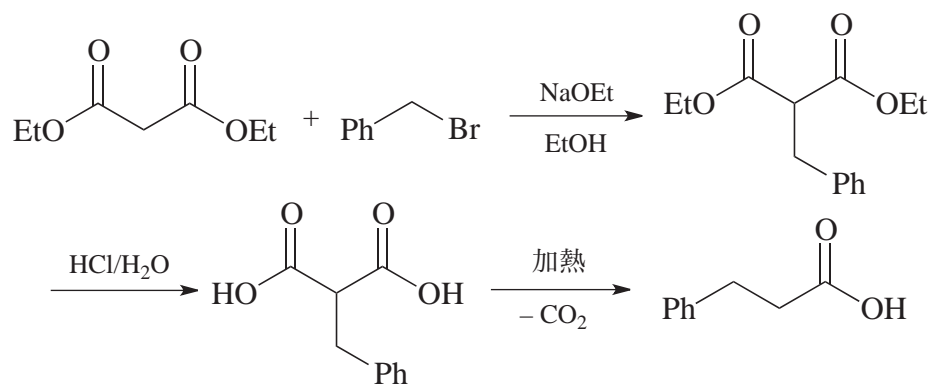
問題 8.12 アルキル化は S_N2 反応で起こる.



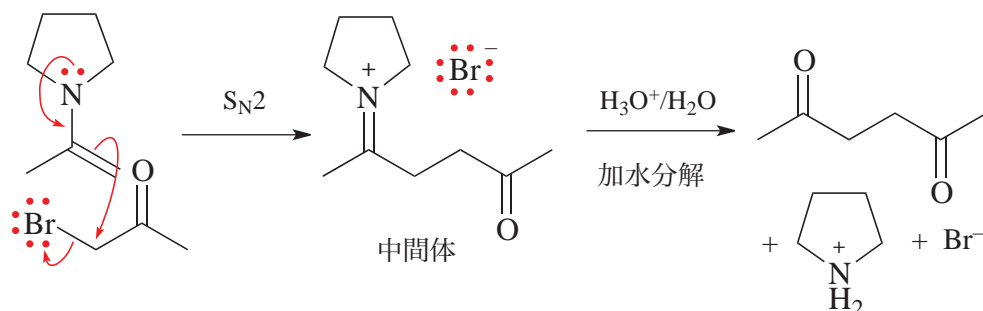
問題 8.13 まず、生成物の構造式を書き、用いるアルキル化剤を決める.



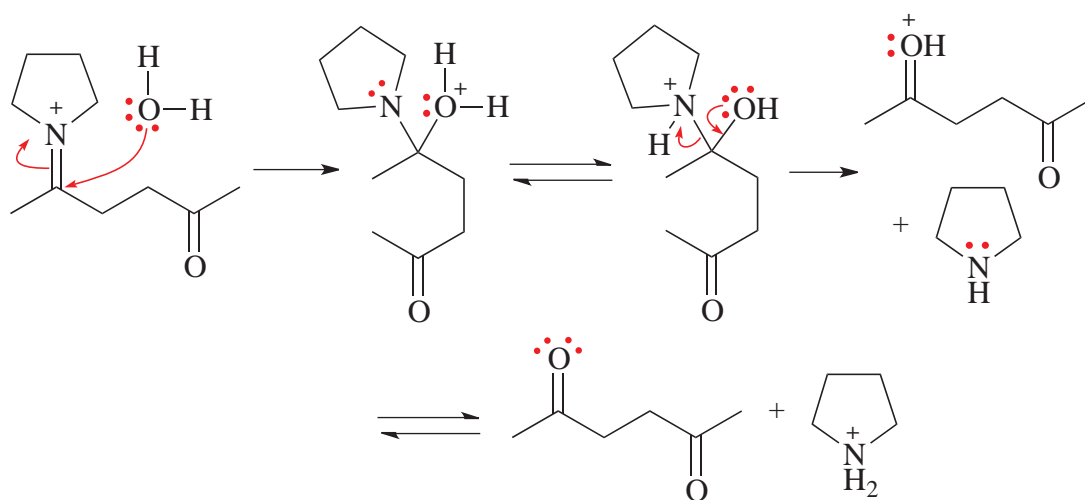
問題 8.14



問題 8.15

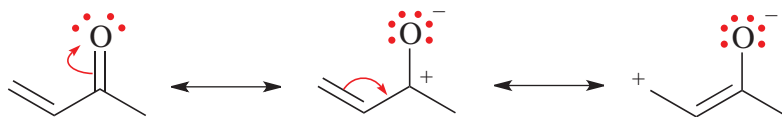


エナミン部位の加水分解:



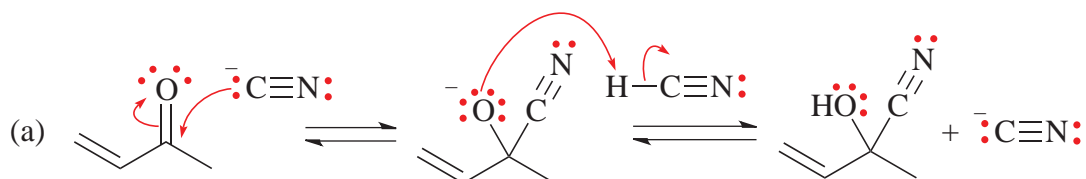
9 求電子性アルケンと芳香族化合物の求核反応

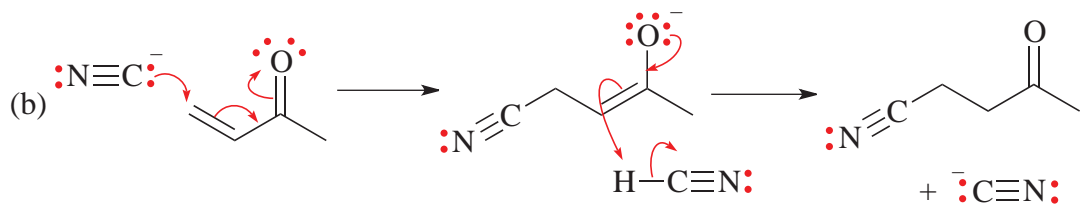
問題 9.1



問題 9.2

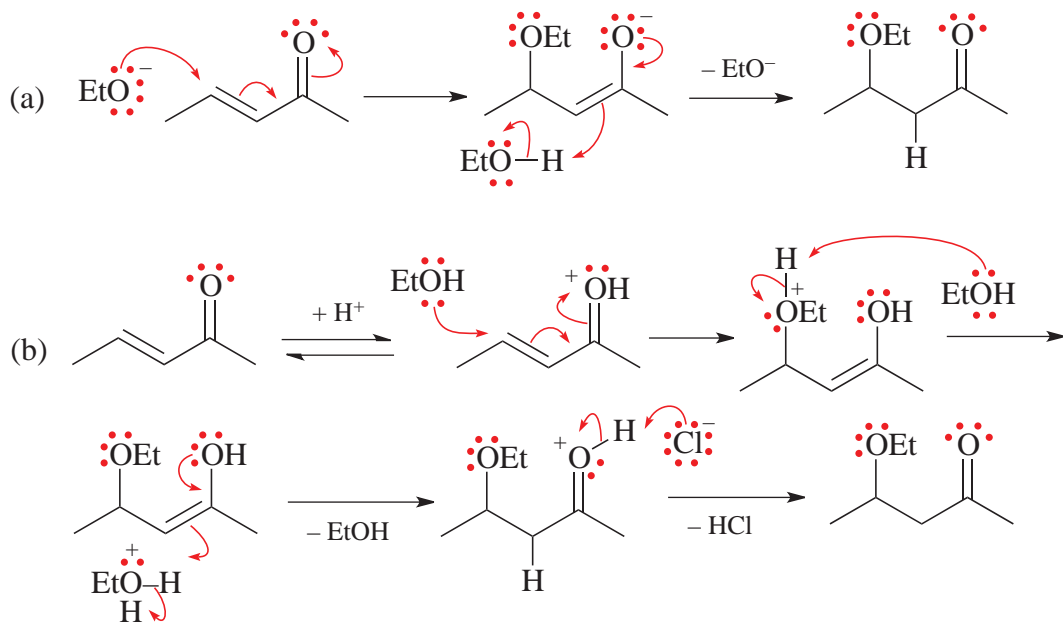
塩基性水溶液中では $HCN + HO^- \rightleftharpoons CN^- + H_2O$ の平衡がある。



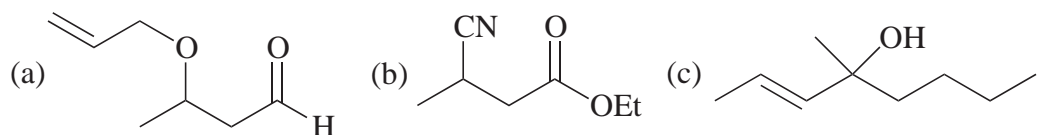


(c) 一般的に速度支配の条件ではカルボニル付加が優先的に起こるが、このエノンはβ位に置換基をもたず立体障害が小さいため、共役付加が比較的起こりやすい。したがって、低温、短時間では、速度支配の生成物としてカルボニル付加と共役付加が競合して起こる。しかし、C=O結合がC=C結合よりも強いいため共役付加生成物のほうが安定なので、熱力学支配の条件（高温、長時間の反応）ではカルボニル付加の逆反応が起こり、共役付加生成物が支配的になる。

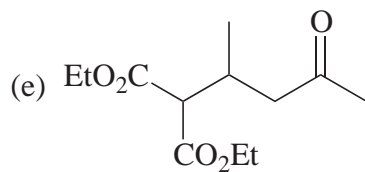
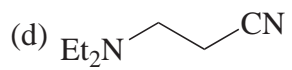
問題 9.3



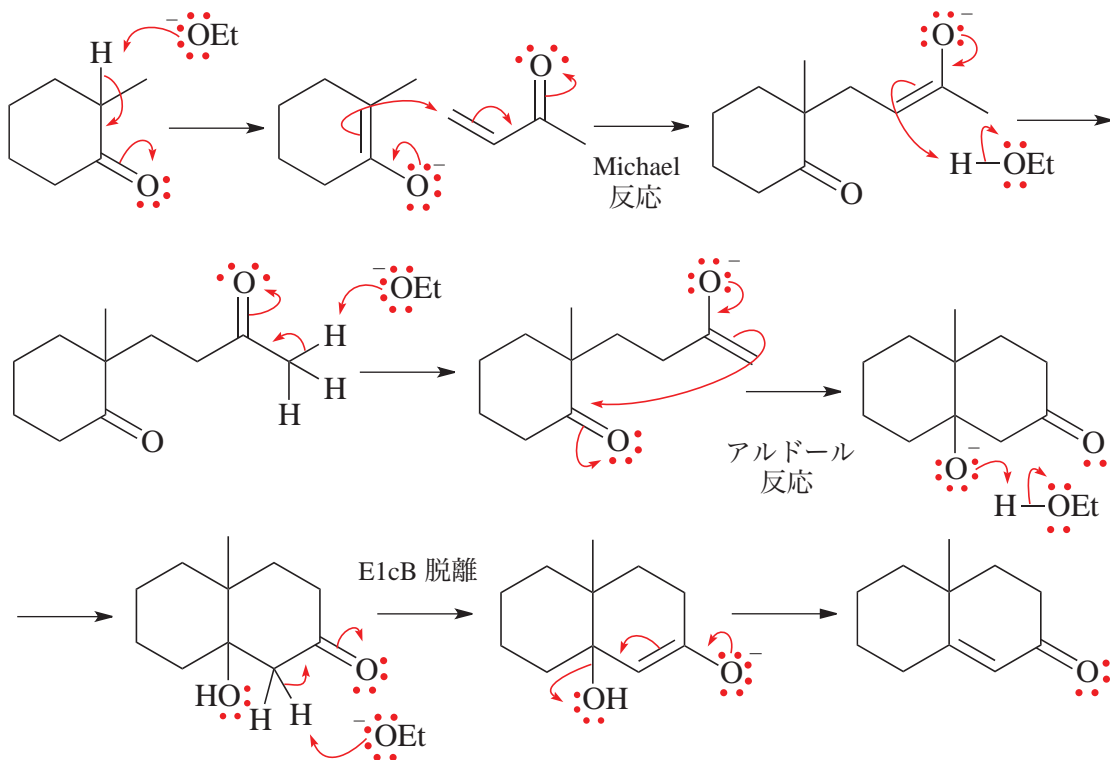
問題 9.4



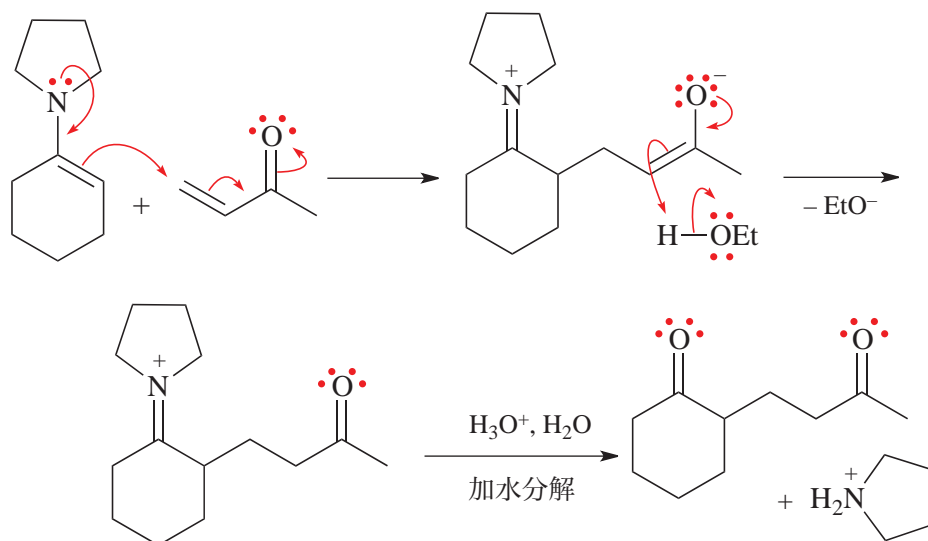
(BuLiは優先的にカルボニル付加を起こす.)



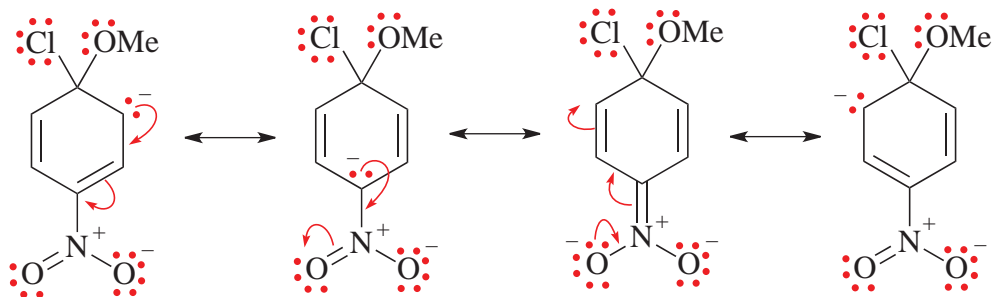
問題 9.5



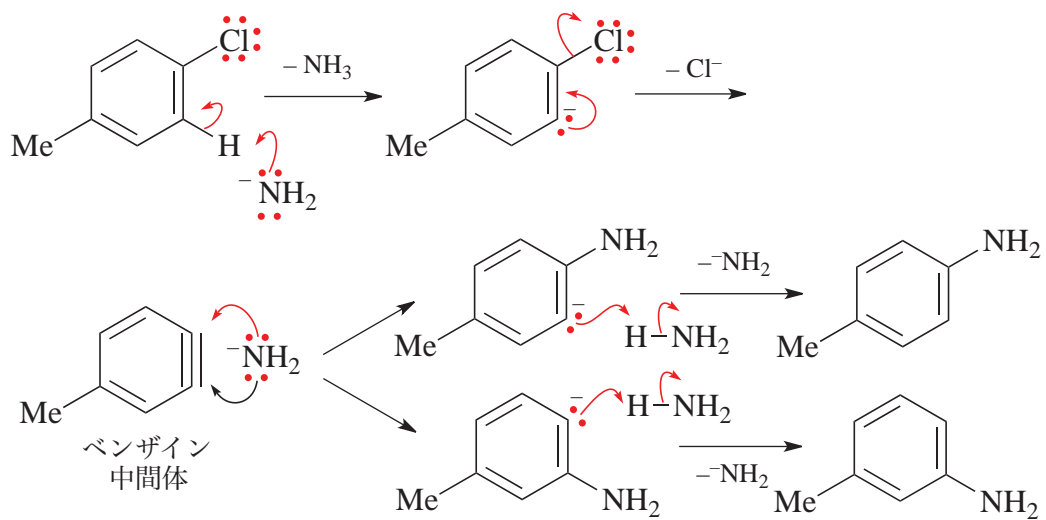
問題 9.6



問題 9.7

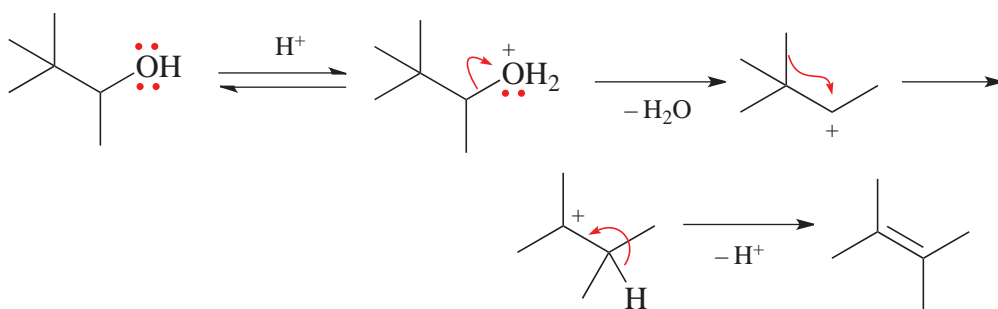


問題 9.8

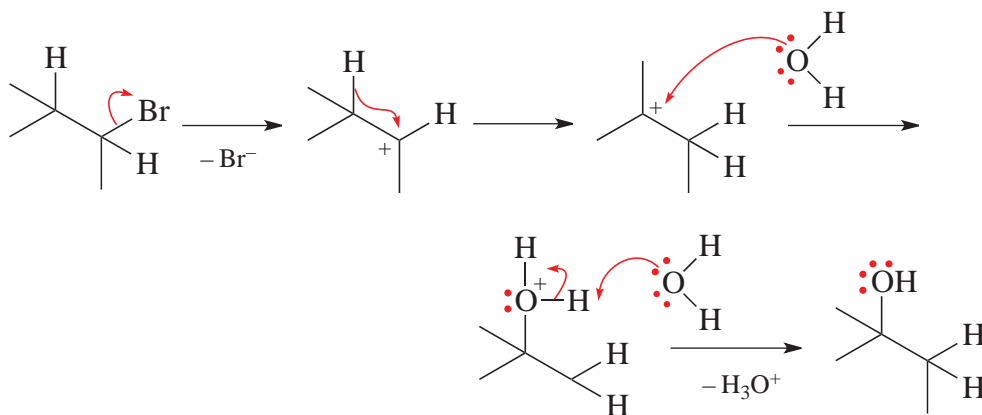


10 転位反応

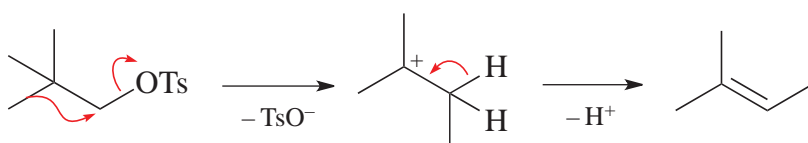
問題 10.1



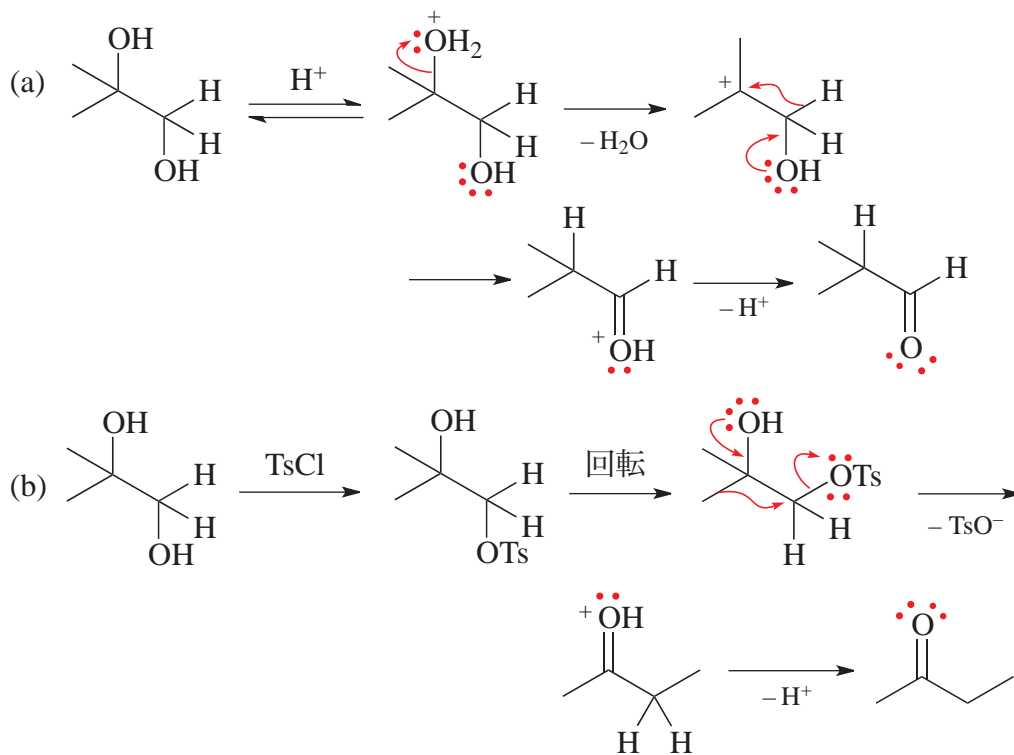
問題 10.2



問題 10.3

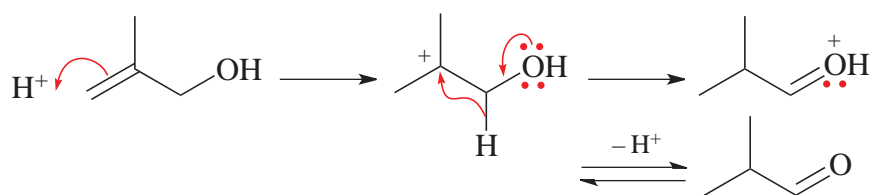


問題 10.4

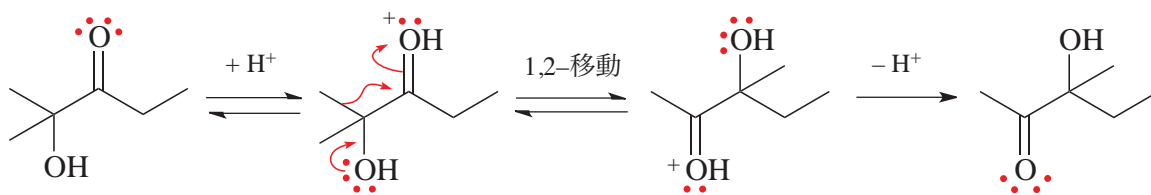


(脱離基が外れると同時に起こる 1,2-移動はアンチ共平面で反応する.)

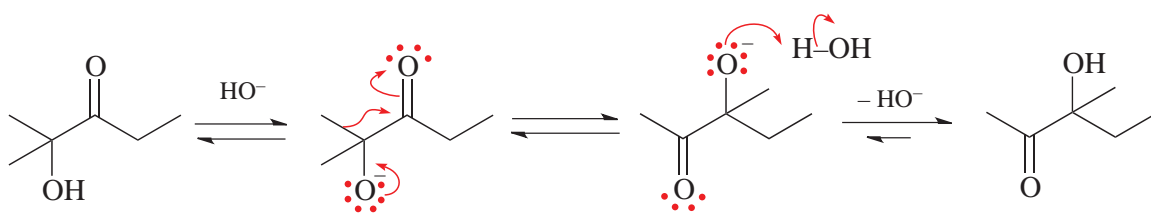
問題 10.5



問題 10.6

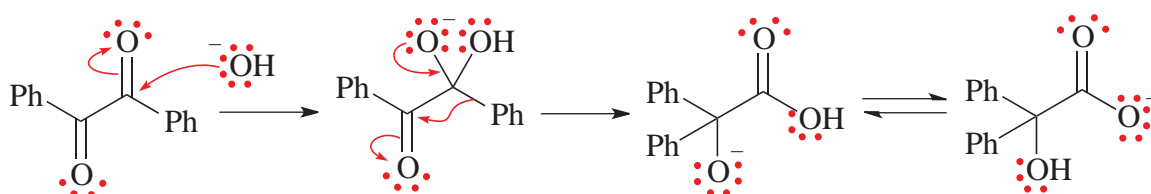


問題 10.7

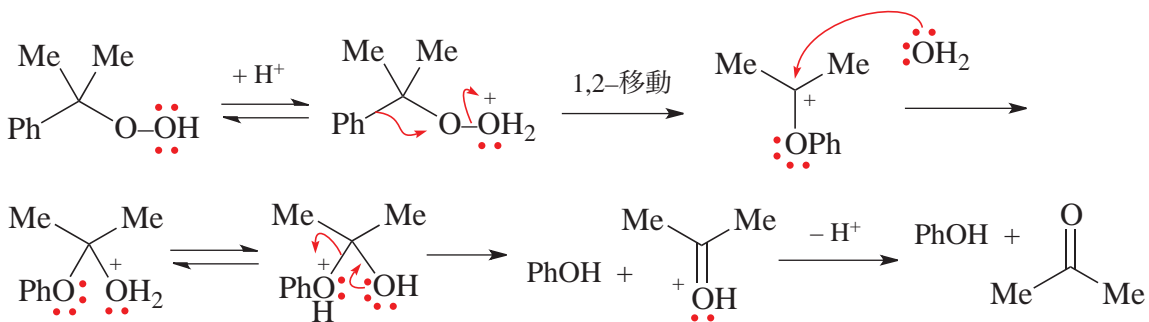


(この反応では O が押し込み効果を発揮して転位を促進する.)

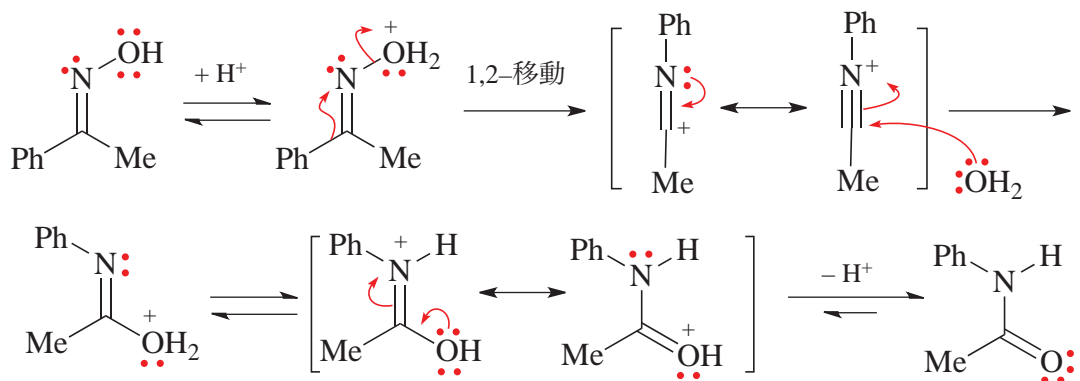
問題 10.8



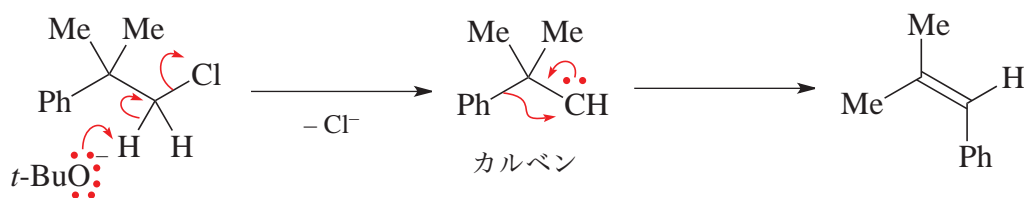
問題 10.9



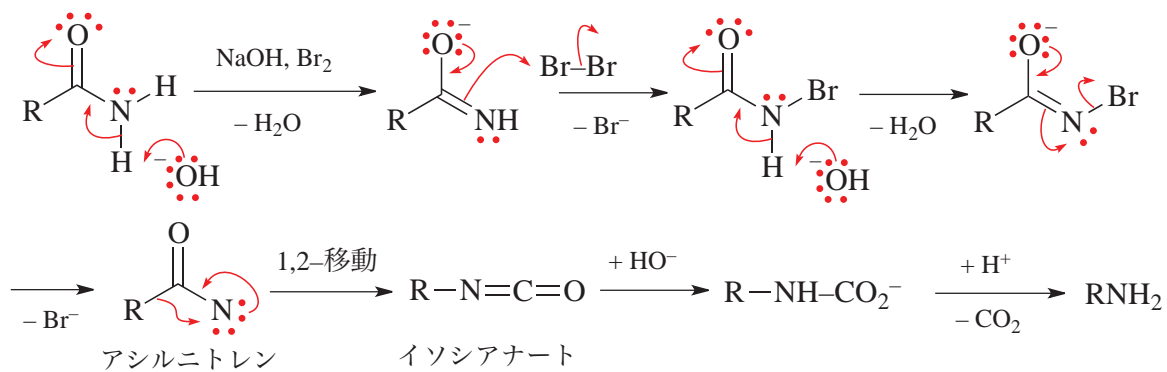
問題 10.10



問題 10.11

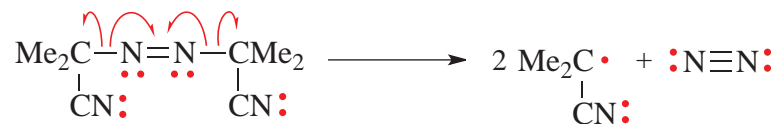


問題 10.12



11 ラジカル反応

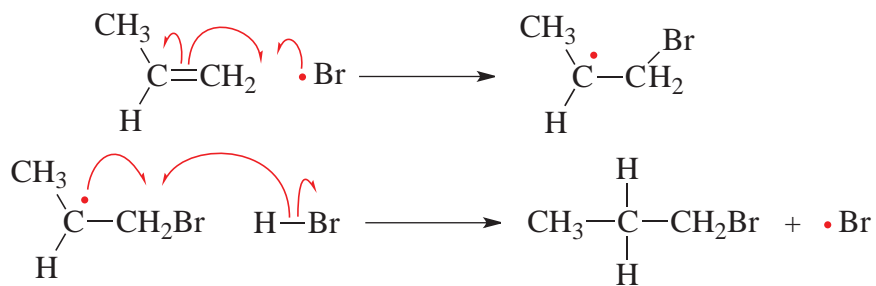
問題 11.1



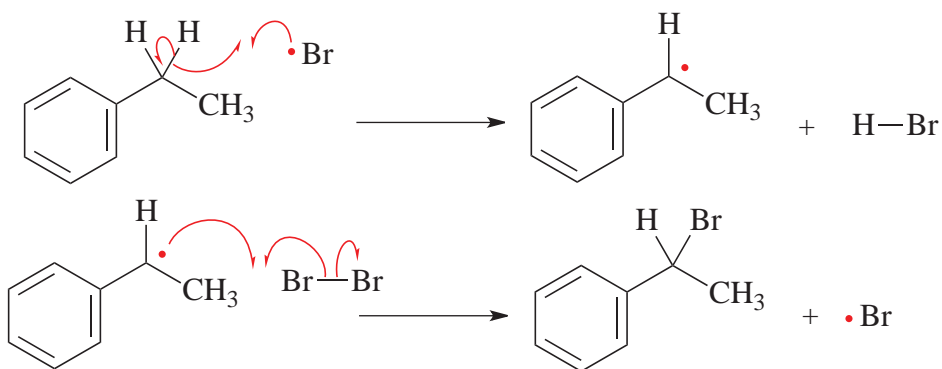
問題 11.2



成長段階:



問題 11.3



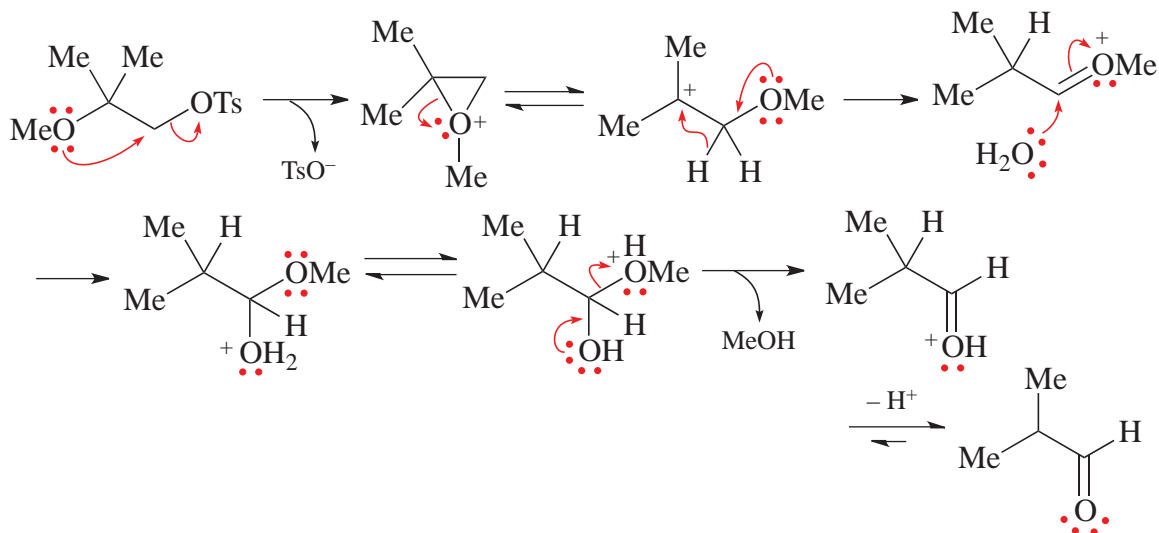
問題 11.4



12 応用問題

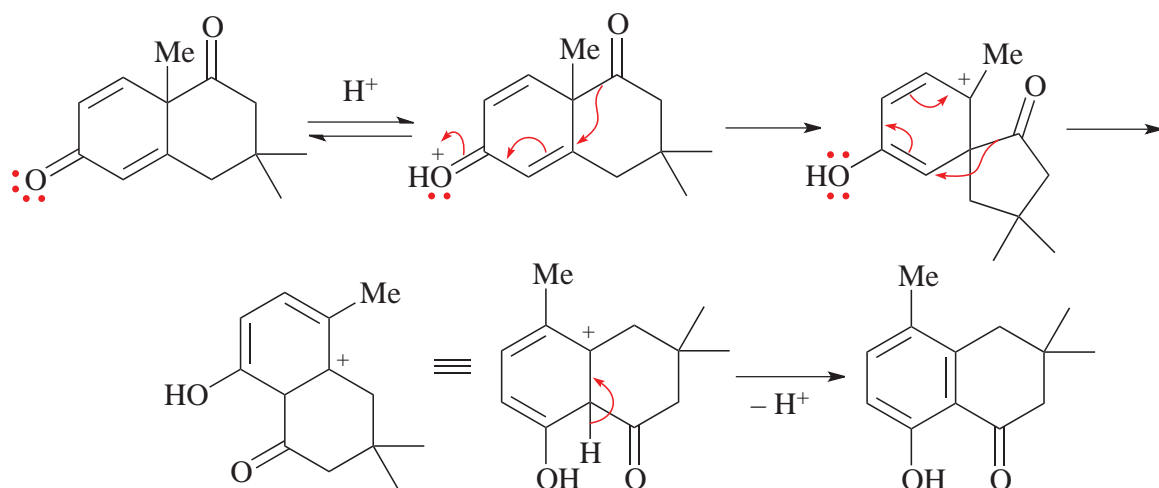
問題 12.1

分子内関与で転位し，さらに1,2-移動，加水分解を起こす．



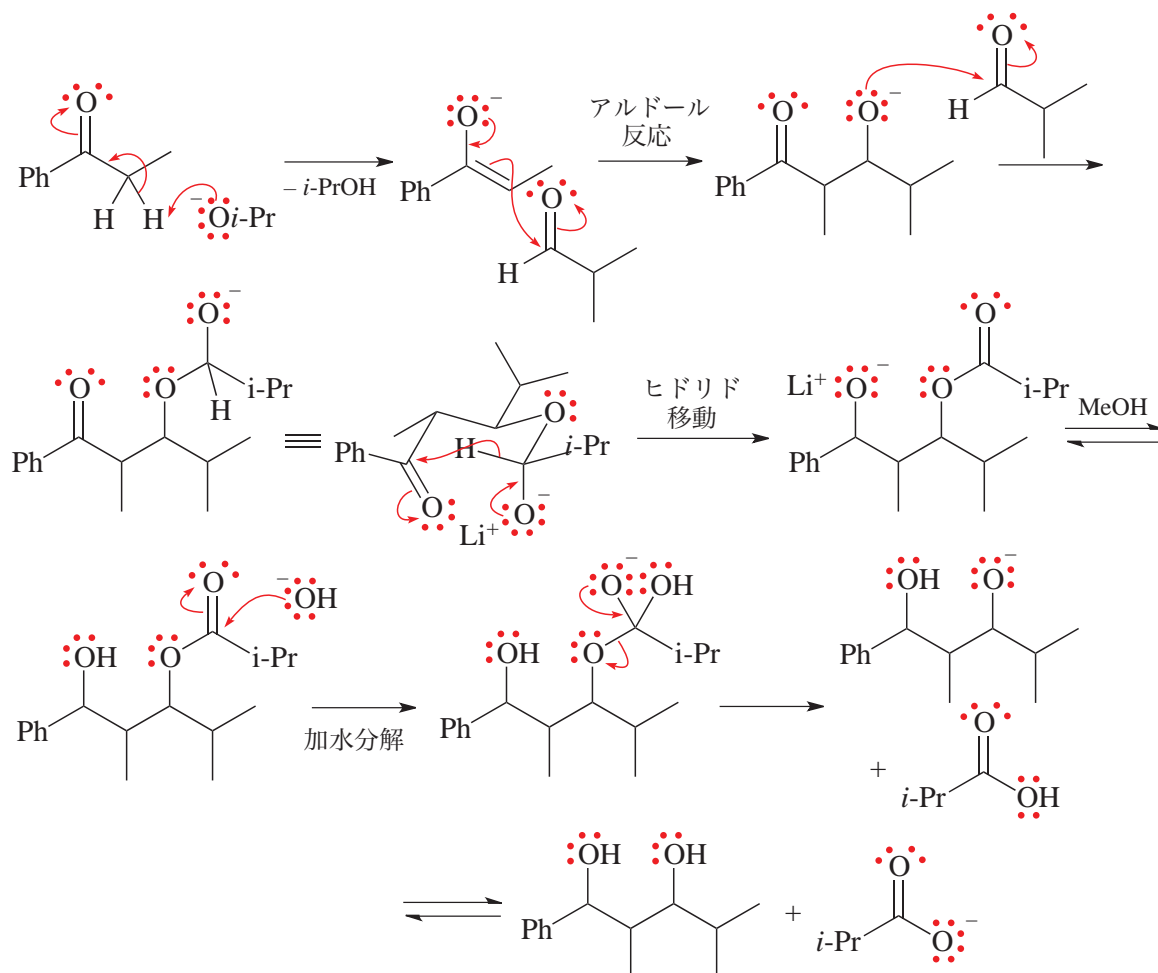
問題 12.2

出発物と生成物を比べてみると，Me と O の位置関係は保たれているが，カルボニル基をもつ 6 員環の位置が変わっていることに気づく．O-プロトン化が起こり，共役カチオンの末端炭素への移動が 2 回起きている．最後は脱離により安定なフェノールが生成するジエノン-フェノール転位の一種である．



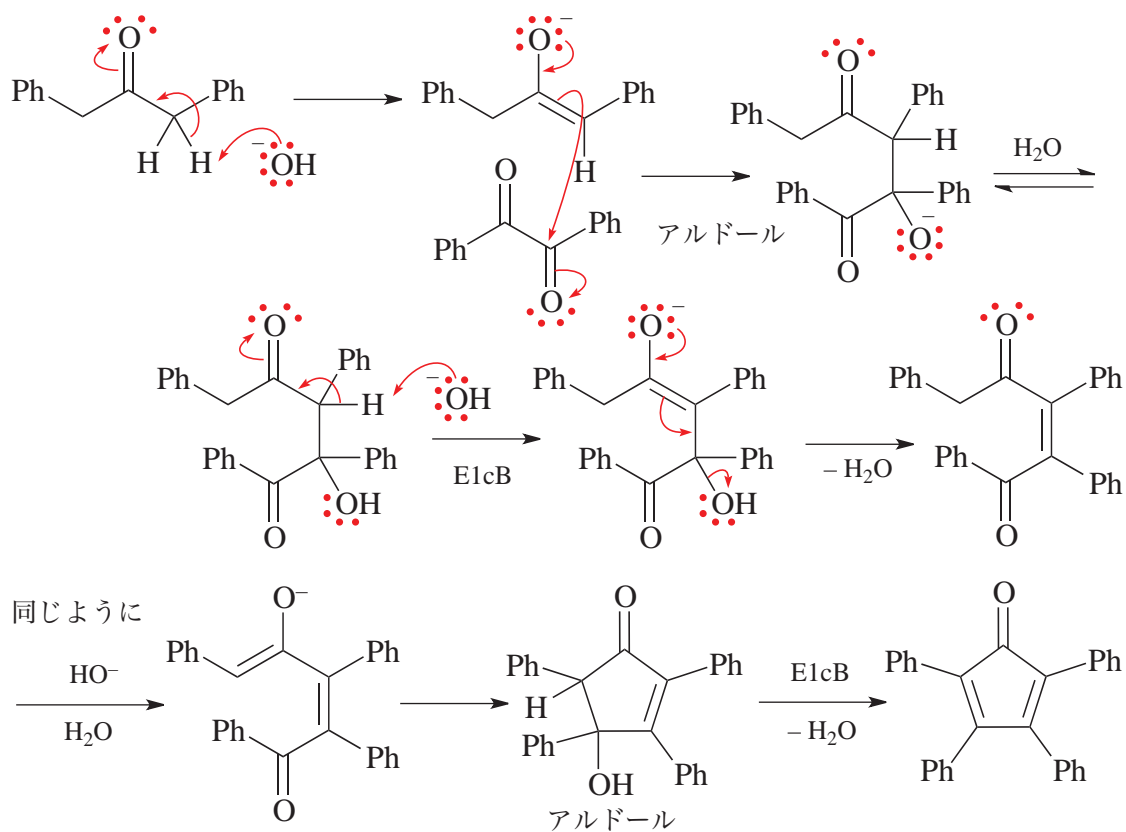
問題 12.3

中間生成物中で 2-メチルプロパナール成分がカルボン酸の酸化状態になっていることに注目すると、最初に生成したアルドールがアルコールとしてもう 1 分子のアルデヒドに付加し、分子内カニッツァロ反応を起こしているに気づくことができるだろう。



問題 12.4

交差アルドール縮合の繰り返し.



問題 12.5

塩基性条件で求核種がどの求電子中心を攻撃するのか. 最初の付加物から開環によってエステルと共役エノラートが生成する段階がこの反応の結果を決定している.

